FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1952

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 137 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Eberius, E., Die Bestimmung funktioneller Gruppen mit dem Karl Fischer-Reagens. I. Teil. Mit 10 Textabbildungen 81

Fischer, W., Analyse von Pflanzenschutzmitteln IV: Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen 90

Denk, G., Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Calcium, Strontium, Barium und Sulfat 99

Flaschka, H., und **F. Huditz,** Die indirekte maßanalytische Bestimmung von Silber- und Halogen-Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure 104

Flaschka, H., Über Sulfidfällungen mittels Thioacetamid und deren Beeinflussung durch Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) 107

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der A.G. f. Zinkindustrie vorm. W. Grillo, Duisburg-Hamborn.

Die Bestimmung funktioneller Gruppen mit dem KARL FISCHER-Reagens*.

I. Teil.

Handhabung des Reagenses.

Von

ERNST EBERIUS.

Mit 10 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. Mai 1952.)

Im Jahre 1935 entwickelte KARL FISCHER[1] im Laboratorium der Edeleanu-Gesellschaft, Berlin, ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd und dessen Gemischen mit Lösungsmitteln, das auch in hervorragender Weise auf schwefeldioxydfreie, feste und flüssige Substanzen anwendbar war. Aufbauend auf der von FISCHER geschaffenen Grundlage erschlossen amerikanische Chemiker einen neuen Anwendungsbereich, bei dem die Wasserbestimmung nur Mittel zum Zweck ist. Sie bereicherten die organische Analytik durch die Einführung des KARL FISCHER-Reagenses durch eine in sich geschlossene Methodik der Bestimmung funktioneller Gruppen. Diese Arbeiten sind mit den Namen BRYANT, MITCHELL jr. und D. M. SMITH verknüpft, von denen die beiden letztgenannten[2] ihre Erfahrungen in einem „Aquametry" betitelten Buch in meisterhafter Weise 1948 veröffentlichten. Eigene, umfangreiche Erfahrungen in der Anwendung der FISCHER-Titration sowie der MITCHELL-SMITH-Methoden lassen es gerechtfertigt erscheinen, auf dieses in Deutschland entstandene, aber hier so wenig verwendete Reagens aufmerksam zu machen und seine Möglichkeiten an einem bestimmten Komplex darzulegen.

Das Reagens besteht aus einer Lösung von Jod und Schwefeldioxyd in einem wasserfreien Gemisch von Pyridin und Methanol. Das Verhältnis der 4 Komponenten ist folgendermaßen bedingt:

Bei der Umsetzung von Jod mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von Wasser nach

$$J_2 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HJ + SO_3 \qquad (1)$$

müssen zur Stabilisierung eines aus Jod und Schwefeldioxyd bestehenden Titriermittels die beiden flüchtigen Substanzen durch ein wasserfreies Lösungsmittel zur Verhinderung von Titeränderungen gebunden werden,

* Erweiterter Vortrag, gehalten auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Analytische Chemie, Köln, September 1951.

desgleichen der bei der Reaktion mit Wasser entstehende Jodwasserstoff und das Schwefeltrioxyd, damit die Umsetzung quantitativ in der gewünschten Richtung abläuft. Fischer fand, daß sich die Antipoden Jod und Schwefeldioxyd, die Säuren (bzw. das Säureanhydrid) Jodwasserstoff und Schwefeltrioxyd vorzüglich von der schwachen Base Pyridin binden lassen und daß die Zugabe von Methanol als Verdünnungsmittel zusätzlich stabilisierend wirkt. Die amerikanischen Bearbeiter formulieren den Reaktionsverlauf mit Wasser nach

$$C_5H_5N \cdot J_2 + C_5H_5N \cdot SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow 2\,C_5H_5N \cdot HJ + C_5H_5N\langle \overset{SO_2}{\underset{O}{|}} \qquad (2a)$$

$$C_5H_5N\langle \overset{SO_2}{\underset{O}{|}} + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N\langle \overset{H}{\underset{SO_4CH_3}{|}} \qquad (2b)$$

Einem Mol Wasser entsprächen somit 1 Mol Jod, 1 Mol Schwefeldioxyd, 3 Mole Pyridin und 1 Mol Methanol. In praxi wird zur Herstellung eines Liters die in Tab. 1 angegebene Zusammensetzung gewählt.

Tabelle 1. *Zusammensetzung des* Karl-Fischer-*Reagens.*

Substanz	Formel	g	ml	Mole
Jod	J_2	84	17	0,33
Schwefeldioxyd	SO_2	64	45	1,0
Pyridin	C_5H_5N	265	270	3,3
Methanol	CH_3OH	530	670	16,5
		ca. 950	ca. 1000	

Ein Milliliter wäre 6 mg Wasser äquivalent, aber der Wirkwert wird durch Feuchtigkeit, Nebenreaktionen und geringfügige Verunreinigungen in der Lösung langsam gedrückt. Wie wichtig es ist, Pyridin und Methanol möglichst wasserfrei zu machen, zeigt Abb. 1. Ein Wassergehalt beider Komponenten im Gewichtsverhältnis von Tab. 1 von 0,5 bis 0,01% drückt bei einem Wasseräquivalent von 6 g je Liter den Wirkwert auf die durch den Linienzug a), bei dem üblichen Wasseräquivalent von 4 g auf die durch b) wiedergegebenen Werte. Daher ist bei Selbstherstellung Voraussetzung für eine brauchbare Lösung das Herabsetzen des Wassergehaltes sämtlicher Bestandteile auf hundertstel Prozente.

Jod wird mit etwa 2% scharf gebranntem Kalk vermischt und in einem Schliffkolben nach Abb. 2 sublimiert. Durch den Aufsatz läuft kaltes Leitungswasser, das nach Beendigung der Sublimation entweder abgelassen oder durch Wasser von etwas über Zimmertemperatur verdrängt wird. Beachtet man diese Vorsichtsmaßregel nicht und nimmt den Aufsatz mit dem 12—14° kalten Kühlwasserinhalt zum Abstreifen der Jodkristalle heraus, so kann sich infolge Unterschreitens des Taupunkts Luftfeuchtigkeit am Kühlzapfen und am Jod ausscheiden und bei

raschem Arbeiten in das frische Reagens eingeschmuggeln. Diese ungewöhnliche Fehlerquelle ist leicht zu verifizieren. Bei einer Zimmertemperatur von 20° und 70% Luftfeuchtigkeit liegt der Taupunkt schon bei 14°!

Falls kein flüssiges Schwefeldioxyd von einem Wassergehalt garantiert unter 0,01% zur Verfügung steht, läßt man eine abgewogene Menge Schwefeldioxyd aus einer BUNTE-Pipette durch ein mit lockerem Phosphorpentoxyd beschicktes U-Rohr in die entsprechende Menge gekühlter Absorptionsflüssigkeit einströmen. Der Rest wird durch Eintauchen der Pipette in lauwarmes Wasser ausgetrieben.

Das Pyridin wird nach einem Vorschlag von MITCHEL jr. und

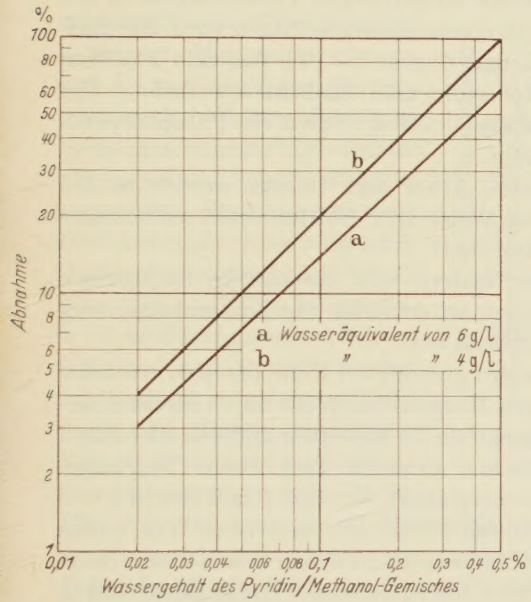

Abb. 1.

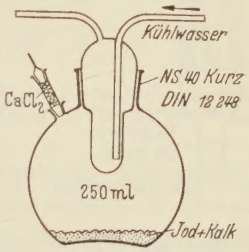

Abb. 2.

Abb. 1. Beeinflussung des Wirkwertes des FISCHER-Reagenses durch den Wassergehalt der Lösungsmittel.

Abb. 2. Jodsublimation.

SMITH[3] durch Destillation mit Benzol von Wasser befreit, wobei bei 67° das gesamte Wasser als ternäres azeotropes Gemisch Wasser-Benzol-Pyridin übergeht. Dann folgt das Benzol und schließlich bei 116° das Pyridin. Bewährt hat sich ein Zusatz von 10% Benzol zum Pyridin und die Verwendung einer füllkörperfreien Kolonne nach Abb. 3 mit 5 Zylindern, die auch bei der Rektifikation des Methanols und Dioxans gute Dienste leistet. Das azeotrope Gemisch wird mit Calciumoxyd getrocknet und nach der Titration zusammen mit der Benzolfraktion zu weiteren Pyridinreinigungen wiederverwendet.

Methanol kann nach einem oft empfohlenen Verfahren über Calciumcarbid und Calciumspänen getrocknet und destilliert werden. Voraussetzung ist große Reinheit dieser Entwässerungsmittel, was keineswegs die Regel ist. Da beim Arbeiten mit dem FISCHER-Reagens viel und

besonders reines Methanol gebraucht wird, empfiehlt sich das Stehenlassen eines Vorrats von etwa 50 Litern Methanol chem. rein mit einem Zusatz von etwa 10 g Jod mit Abnahme von 10 zu 10 Litern. Diese werden am absteigenden Kühler destilliert, mit geglühtem Natriumsulfat oder entwässertem Kupfersulfat getrocknet und mit der Kolonne nach Abb. 3 über gebranntem Calciumoxyd p. a. oder entwässertem Kupfersulfat destilliert, wobei durch den Dampf mitgerissenes Trockenmittel in der Säulenkolonne niedergeschlagen wird. Zur Aufbewahrung dienen 5—10 l fassende Flaschen mit Heberrohr und Glashahn am Auslauf. Der Luftausgleich erfolgt durch ein Phosphorpentoxydrohr.

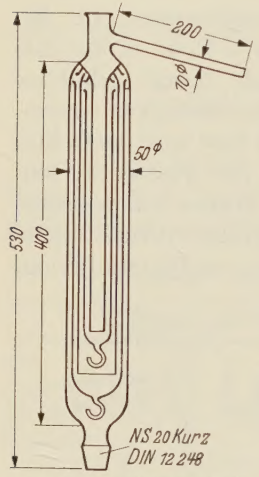

Abb. 3. Rektifizieraufsatz.

Benzol, Äther und Dioxan werden in bekannter Weise über Natriumdraht aufbewahrt und destilliert.

Über andere oder intensivere Reinigungsmethoden unterrichtet die Zusammenstellung von Pesteмer[4].

Aus den gereinigten Komponenten wird das Fischer-Reagens entweder durch direktes Zusammengeben der Einzelbestandteile oder durch Vermischen aliquoter Teile zweier Vorratsgemische hergestellt. Mitchell und Smith sowie K. Fischer bevorzugen den ersten Weg, einige andere Autoren und Firmen den zweiten. Nach Mitchell und Smith werden 762 g Jod in 2420 ml Pyridin gelöst und in einer 9 Literflasche mit 6 l Methanol aufgefüllt. Von diesem Vorrat werden 3 l abgenommen und in einer 4 l fassenden Bürettenflasche mit Eis gekühlt. Unter Schwenken der Flasche werden allmählich 192 g flüssigen mit Methanol + festem Kohlendioxyd gekühlten Schwefeldioxyds zugegeben. Durch Verwendung stark gekühlten, flüssigen Schwefeldioxyds ist die Umsetzungswärme gegenüber der Verwendung gasförmigen Schwefeldioxyds um den Betrag der Kondensationswärme geringer. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen ist die Lösung gebrauchsfertig. Der Titer liegt bei 3,5 mg Wasser/ml. Der zweite Weg führt über die Herstellung getrennter Lösungen. Das Jod wird in Methanol, das Schwefeldioxyd in Pyridin gelöst. Zur Vorratshaltung und zum Versand ist dieser Weg geeigneter als der erste, da die Lösungen durch Altern an Wirkwert nur wenig einbüßen und das lästige Hantieren mit gekühltem, flüssigem Schwefeldioxyd entfällt. Gasförmiges Schwefeldioxyd wird langsam in das Pyridin eingeleitet. Dieser Lösung wird nach Abkühlen auf Zimmertemperatur methanolische Jodlösung in Portionen von je 50 ml zugesetzt. Bemerkenswert ist die beträchtliche Erwärmung beim Zusammenbringen dieser Lösungen. Dies bedeutet, daß die Pyridin/

Schwefeldioxyd-Additionsverbindung mit dem Jod reagiert, so daß im fertigen Reagens nicht die in der Gleichung (2a) angegebenen Komplexe $C_5H_5N \cdot J_2$ und $C_5H_5N \cdot SO_2$ nebeneinander, sondern wahrscheinlich als einheitliche Verbindung vorliegen. Diese Verbindung und deren Veränderung, über die hier nicht berichtet werden soll, bedingt die allmähliche Abnahme des Wirkwertes des FISCHER-Reagenses. Interessant ist hierbei die Rolle des Methanols, das keineswegs nur als Verdünnungsmittel im FISCHER-Reagens enthalten ist. Man sollte meinen, daß ein methanolfreies Reagens oder methanolärmere Lösungen ebensogut, wenn nicht geeigneter wären als die von K. FISCHER angegebene Zusammensetzung. Daß dem nicht so ist, zeigen folgende Versuchsreihen (Abb. 4). Aus einer nach Tab. 1 angesetzten Grundlösung aus Jod, Schwefeldioxyd und Pyridin wurden durch Abnahme aliquoter Volumina und Zusatz wachsender Mengen Methanol 6 modifizierte FISCHER-Lösungen mit 0, 90, 170, 300, 450 und 670 ml Methanol/Liter hergestellt. Mit diesen Lösungen wurde sofort nach dem Ansetzen, ferner nach 3, 6, 12 und 27 Tagen der gleiche Methanol-Wasser-Test titriert. Die verbrauchten Milliliter wurden auf den Titer der unverdünnten, methanolfreien Lösung umgerechnet, so daß bei den gleichwertigen Titrationen die Verbindungslinie der Punkte eine Gerade sein müßte, wenn das Methanol nur als Verdünnungsmittel dienen würde. Statt dessen sind die Isochronen durchhängende Linienzüge mit einem Minimum bei 140 ml Methanol/Liter $\approx {}^1/_5$ der üblichen Menge. Bis dahin verschlechtert das Methanol den Wirkwert. Über dieses Minimum hinaus stabilisiert es das Reagens. Die scheinbar so günstige methanolfreie Lösung war schon am sechsten Tage kaum noch brauchbar, weil der Umschlag nicht mehr von hellgelb nach dunkelbraun, sondern von dunkelgrün nach dunkelbraun erfolgte. Zusätzlich zur Stabilisierung verhindert also das Methanol die Entstehung eines grünen Pyridiniumsalzes und ermöglicht durch diese Reaktionslenkung einen brauchbaren Umschlag.

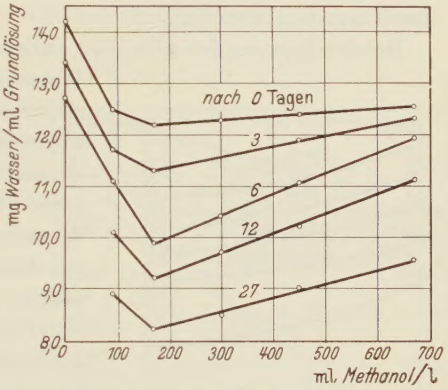

Abb. 4. Einfluß des Methanols auf Wirkwert und Beständigkeit des FISCHER-Reagenses.

Die mangelhafte Titerbeständigkeit ist ein verbreiteter Einwand gegen die Verwendung des FISCHER-Reagenses. Abb. 5 gibt die Erfahrungen einer 20tägigen Beobachtung von 5 Lösungen unterschiedlicher Herkunft wieder. Die Lösungen *A*—*D* stammten von 4 Firmen, Lösung *E* war

Eigenanfertigung. *A*, *C* und *E* wurden aus Pyridin-Schwefeldioxyd einerseits und Methanol-Jod andererseits gemischt, *B* und *D* bereits als fertiges Reagens geliefert. Der Nullwert und der 20 Tage-Wert in mg Wasser/ml Reagens sowie die prozentuale Abnahme über 20 Tage sind den Kurven beigeschrieben. Pro Tag beträgt die Abnahme 0,05—0,1 mg Wasser/ml. Es besteht kein Grund, das Reagens wegen zu starker Titeränderung zu verwerfen, zumal dann nicht, wenn laufend Wasser bestimmt und der Titer für 10—50 Bestimmungen je Tag nur einmal gestellt werden braucht.

Bei den Kurven der Abb. 5 ist außer der Titerabnahme die verschiedene Wasseräquivalenz der Lösungen bei fast gleichem Kilopreis des Reagenses bemerkenswert. Es ist ein großer Unterschied, ob man mit einem Kilogramm des nicht gerade wohlfeilen Präparates nur 50% der Wassermenge bestimmen kann, die man mit dem Präparat einer anderen Firma bewältigt (vergleiche *A* mit *D*). Es ist verständlich, daß die Hersteller bis auf eine dankenswerte Ausnahme noch nicht geneigt waren, durch Mitteilung des Anfangswertes und des Abklingens den Verbraucher über die Ergiebigkeit zu orientieren. Aber wie es Chemikalien p. a. oder mit Garantieschein gibt, so würde eine Angabe der interessierenden Daten für Hersteller und Verbraucher und für die Bemühungen zur Stabilisierung des Reagenses von Nutzen sein.

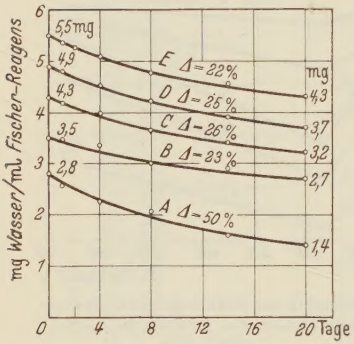

Abb. 5. Abnahme des Titers verschiedener Präparate mit der Zeit.

In Diskussionen über das Karl Fischer-Reagens wird immer wieder die Befürchtung laut, die Luftfeuchtigkeit beeinträchtige den Wirkwert während der Titration. Das ist der Fall, wenn man entweder sehr langsam arbeitet oder den Strahl munter plätschern läßt, und wenn man ungeeignete Gefäße wählt. Nach einigem Einarbeiten entfallen Punkt 1 und 2. Über Punkt 3 gibt Abb. 6 Auskunft. Es wurden je 10 ml Fischer-Reagens mit einem Titer von 3,5 mg Wasser/ml in offenen Zylindergläsern von 40 mm Höhe und 40 mm Durchmesser und in 100 ml Erlenmeyerkolben (Enghals) in einem lebhaft begangenen Raum von 18° C und 62% relativer Luftfeuchtigkeit der Laboratoriumsatmosphäre ausgesetzt und nach verschiedenen Zeiten mit Methanol-Wasser titriert. Weit offene Gefäße (a) sind ungeeignet, während die 100 ml-Erlenmeyerkölbchen ohne zusätzliche Vorsichtsmaßregeln verwendet werden können (b). In 2 min, einer sehr reichlich bemessenen Titrierzeit, fällt der Titer nur um etwa 0,02 mg Wasser/ml. Da des öfteren Substanzen bis zu 1 Std mit dem Reagens gelaugt werden, wurde dieselbe Beständigkeits-

probe mit zugestopften ERLENMEYERkölbchen angesetzt. Nach 1 Std war noch kein Abfallen zu bemerken.

Die Wahl der Titrationsmethode richtet sich nach der jeweiligen Aufgabe. In Frage kommen das visuelle, elektrometrische oder photometrische Verfahren.

Zur visuellen Titration greift man, wenn bei Vorlage von ungefärbten Lösungen der Farbwechsel gelb-braun oder bei Vorlage von FISCHER-Reagens der Farbwechsel braun-gelb unbeeinträchtigt vor sich geht. Soll z. B. ein farbloser, wasserhaltiger Alkohol titriert werden, so läßt man das Reagens aus einer mit der Vorratsflasche durch Steigrohr verbundenen und gegen die Luft durch ein Phosphorpentoxydrohr gesicherten Bürette solange rasch einlaufen, bis die beginnende Braunfärbung bei leichtem Schwenken nicht sofort zu Gunsten der Gelbfärbung verschwindet. Damit kündet sich der Umschlag an. Dieser ist bei einem 15—20sec bestehenbleibenden, mit einiger Übung auf 0,03—0,06 ml reproduzierbaren, bräunlichen Ton erreicht. Übertitration macht sich durch eine unverkennbare Braunstichigkeit des Mischfarbtons bemerkbar. Wird mit Methanol-Wasser, z. B. einer Titerlösung bekannten Wassergehaltes in vorgelegtes FISCHER-Reagens titriert, so ist der Übergang braun-gelb ebenso deutlich erkennbar. Je größer die Flüssigkeitsmenge ist, um so mehr Reagens wird verbraucht, um dem mehr oder minder farbtüchtigen Auge den Umschlag kenntlich zu machen. Titerstellung und Bestimmung sollen daher möglichst gleichvolumig vorgenommen werden. Ein farbverstärkender Indicator ist bisher nicht bekannt. Bei Präzisionsbestimmungen muß die dem Titrationsgefäß anhaftende Wasserhaut entweder durch einen Blindversuch bestimmt oder durch Ausschwenken des Gefäßes mit der jeweiligen Vorlage beseitigt werden.

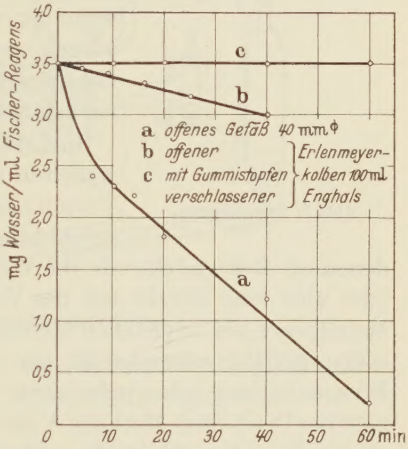

Abb. 6. Abnahme des Titers in Gefäßen.

Auf eine eigentümliche und bei den üblichen Titrationen wäßriger Medien unwesentliche Fehlerquelle sei hier ausdrücklich aufmerksam gemacht. Saugt man einen Alkohol oder eine andere die Mundschleimhäute zur Flüssigkeitsabgabe reizende Flüssigkeit in die Pipette hinein, so kondensiert sich gegen Ende des schwächer werdenden Saugens Speichel im oberen Teil des Pipettenrohres, der beim Auslaufen des Pipetteninhaltes rasch nachläuft und die Werte völlig verfälscht. Hiergegen kann

man sich zwar durch Zwischenschalten eines Chlorcalciumröhrchens mit Schlauch schützen, muß aber dafür eine erschwerte Handhabung in Kauf nehmen. Vom Pipettieren des FISCHER-Reagenses oder anderer aminhaltiger Flüssigkeiten ist selbst bei Verwendung des Zwischenstückes abzuraten, weil das Einsaugen der Pyridin-(usw.) Dämpfe bei empfindlichen Personen zu Erbleichen, Schweißausbrüchen, Erbrechen und Schwindelanfällen führen kann, wie der Verfasser wiederholt feststellen konnte. Diese Erfahrung führte zur nahezu ausschließlichen Verwendung von Tauchpipetten nach Abb. 7, die, ausgewogen und geeicht, in der Genauigkeit den Saugpipetten bei richtiger Handhabung nicht nachstehen.

Abb. 7. Tauchpipette.

Sind stark gefärbte oder undurchsichtige Flüssigkeiten zu titrieren, so bedient man sich mit Vorteil einer elektrometrischen Methode. Selbstverständlich scheiden alle Anordnungen aus, in denen als Bezugselektrode die Wasserstoff- oder Kalomelektrode direkt oder über eine Brücke mit der Vorlage verbunden sind. Geeignet sind Metallpaare aus ungleichen Metallen (z. B. Pt/W) oder aus gleichen Metallen (Pt/Pt) entweder in der Bremsschaltung oder polarisiert nach der Dead-Stop-Methode. Vor allem die letzte Methode, von WERNIMONT und HOPKINSON[5] für die FISCHER-Titration vorgeschlagen, hat sich vorzüglich bewährt. Sie ist um so mehr zu empfehlen, als sie nicht nur mit einem Verstärkergerät, sondern auch mit einer Taschenlampenbatterie als Stromquelle und einem Millivoltmeter (50 mV Ausschlag) durchführbar ist. Abb. 8 zeigt den Spannungsverlauf bei der Titration von 20 ml Methanol ohne und mit Zusatz von 0,500 g Pikrinsäure. Verwendet wurde eine 10 ml Feinbürette, ein Glaszylinder von 50 ml Fassungsvermögen, verschlossen mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen zum Durchführen der 5 cm langen Bürettenspitze, der Stab-Doppelelektrode und einer Glasschlaufe als Rührer von Hand. Verwandt wurde das p_H-Meter 23 der Firma Radiometer-Kopenhagen. Im Diagramm sind die durch die Meßpunkte gelegten Linienzüge und

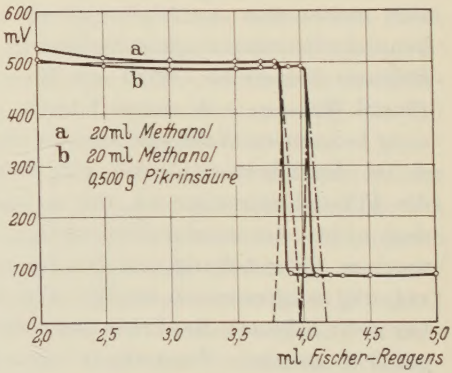

Abb. 8. Dead-Stop-Titration.

die Differenzkurven eingetragen. Der Abfall beträgt im Äquivalenzpunkt rund 400 mV. Die Spitzen der Differenzkurven liegen genau auf dem senkrechten Abfall. Das Spatium beträgt 0,10 ml FISCHER-Reagens, was

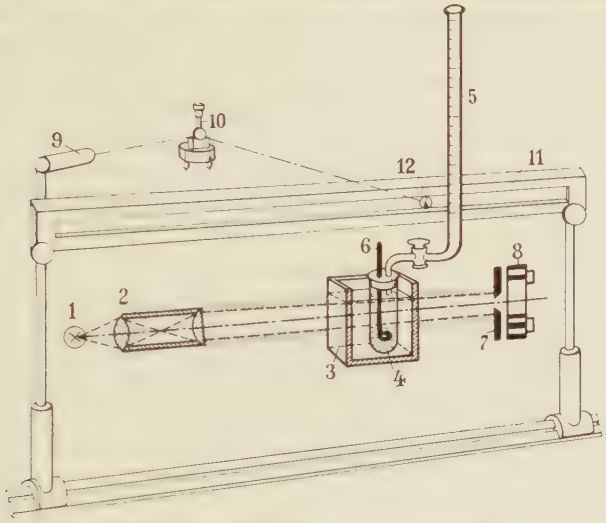

Abb. 9. Apparat zur photometrischen Titration.

0,85 mg Wasser = 0,17% Feuchtigkeit der Pikrinsäure entspricht. Die Wasserbestimmung durch Trocknung hatte 0,16% ergeben.

Die photometrische Titration wird vom Verfasser dort verwendet, wo klare und durchsichtige, aber die Erkennung des Farbwechsels beeinträchtigende Eigenfärbungen zu berücksichtigen sind, z. B. in alkoholischen Auszügen teerhaltiger Substanzen. Verwendet wird das ältere Zeißsche Photometermodell zur Messung der Schwärzung von Spektrallinien. In den Strahlenweg wird eine geräumige, Wasser enthaltende Küvette gestellt und in diese das mit der zu titrierenden, farbigen Flüssigkeit gefüllte Reagensglas von etwa 25 mm Durchmesser. Durch diese einfache Anordnung entfallen weitgehend schädliche Reflexionen und die Wirkung des Reagensglases als Zylinderlinse, die beim Aufbau in Luft stören würden (Abb. 9).

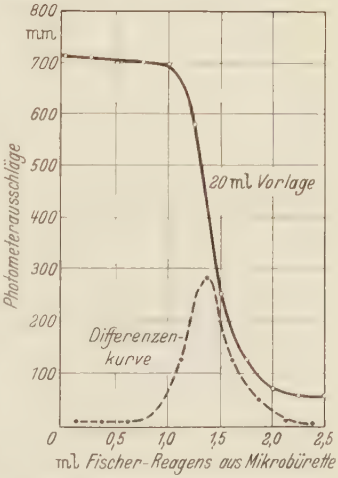

Abb. 10. Photometrische Titration.

Das FISCHER-Reagens läuft aus einer langen Bürettenspitze zu. Gerührt wird vertikal von Hand mit einer Glasschlaufe. Das die Küvette und

das Reagensglas passierende Licht fällt auf ein Photoelement, dessen Ansprechen durch Veränderung des Eintrittsspaltes reguliert werden kann. Der Photostrom steuert ein Spiegelgalvanometer, dessen Ausschlag vom Titrierenden unmittelbar in Skalenteilen abgelesen werden kann. Abb. 10 gibt die Titrationskurve einschließlich der Differenzkurve eines roten Methanolauszuges wieder. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 2,50 ml Fischer-Reagens, bestätigt durch Dead-Stop-Titration bis auf $\pm$ 0,02 ml. Visuell war die Bestimmung unmöglich. Bewährt hat sich die Methode u. a. bei der Schnellbestimmung von Wasser in ausgebrauchten Gasreinigungsmassen, deren Methanolextrakt meist gelb bis orange gefärbt ist.

Literatur.

[1] Fischer, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1935). — [2] Mitchell jr., J., und D. M. Smith: Aquametry, Interscience Publishers, New York/London 1948. — [3] Siehe [2], S. 67. — [4] Pestemer, M.: Angew. Chem. **63**, 118 (1951). — [5] Wernimont, G., und F. J. Hopkinson: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 272 (1943).

Dr. E. Eberius, Duisburg-Hamborn, Weseler Str. 1.

Aus der Biologischen Zentralanstalt für Land- u. Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem.

Analyse von Pflanzenschutzmitteln IV: Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen.

Von

Walter Fischer.

(Eingegangen am 31. Juli 1952.)

Mehrere Derivate der Dithiocarbaminsäure haben sich als wertvolle Fungicide erwiesen, die besonders im Obstbau ausgedehnte Verwendung finden. Vorwiegend handelt es sich um Natrium-, Zink- oder Eisensalze von Dithiocarbaminsäure, die am Stickstoff ein- oder zweifach alkyliert ist. Für die wichtigsten Typen bürgern sich die folgenden abgekürzten Bezeichnungen ein:
Ziram (Zinksalz der N-dimethylierten Säure),
Ferbam (entsprechendes Eisensalz),
Nabam (Di-Natriumsalz der Aethylen-bis-dithiocarbaminsäure).
Zineb (entsprechendes Zinksalz).

N-Alkyl-dithiocarbaminsäuren liefern mit Kupfer-Ionen die bekannten, in Chloroform löslichen, tief gelbbraun gefärbten Kupferkomplexe, die die Erkennung der entsprechenden (farblosen) Natrium- und Zinksalze auch in sehr kleiner Menge leicht ermöglichen. Von den

oben genannten Fungiciden beherrschte in Deutschland bis vor kurzem allein Ziram den Markt (ältestes Handelspräparat der Gruppe ist Fuclasin). Die gute Löslichkeit des Zinksalzes in Chloroform gestattet es, den Wirkstoff leicht aus Zubereitungen oder Spritzrückständen auszuziehen; in Chloroform setzt sich das Zinksalz beim Schütteln mit Kupfersalzlösungen quantitativ zu Kupfersalz um, das in der Chloroformphase verbleibt. Die Kupferlösung darf neutral, ammoniakalisch oder schwach mineralsauer sein. Das Verfahren eignet sich in gleicher Weise zum Nachweis wie zur Bestimmung. Eine bewährte Arbeitsvorschrift, wie sie als Teiloperation auch in den weiter unten beschriebenen Methoden benutzt wird, sei kurz wiedergegeben.

Arbeitsvorschrift: 0,1 g Fertigpräparat werden in gut schließender 100 ml-Schliffstopfenflasche mit 100,0 ml Chloroform DAB 6 übergossen, etwa $^1/_4$ Std lang wiederholt umgeschüttelt und dann bis zum klaren Absetzen ruhig stehen gelassen. In einen 25—40 ml-Schütteltrichter gibt man etwa 5 ml 5%ige wäßrige Kupfersulfatlösung (die etwa 0,1% Schwefelsäure enthalten kann), dazu pipettiert man von der überstehenden klaren Lösung aus der Flasche 5 oder 10 ml, jedenfalls solche Mengen, die etwa 1—2 mg Ziram enthalten. Man schüttelt kräftig durch und läßt das braune Chloroform nach Schichtentrennung in einen 20 ml-Meßkolben ab. Die Kupfersulfatlösung wird noch zweimal mit zusammen 5 ml Chloroform ausgeschüttelt; das letzte Chloroform muß (nahezu) farblos sein. Man vereinigt alle Chloroformanteile im Meßkolben und füllt mit Chloroform auf. Zur Messung können Filterphotometer genommen werden, z. B. lichtelektrische Colorimeter (1 cm-Küvette, die sofort zu verschließen ist, Wärmeschutzfilter). Mit reinem Ziram (umkristallisiert aus siedendem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol, Smp. 144 bis 146° C) wird eine Eichkurve angelegt. Es empfiehlt sich, den Mittelwert aus 2—3 Analysen zu nehmen.

Auf diese Weise wurde bei der Analyse eines technischen Produktes vom Smp. 138 bis 145 C in drei Ansätzen folgender Gehalt an Ziram gefunden: 94,0 94,5 94,2%. Will man sämtliche Vertreter der Dithiocarbaminat-Fungicide nach ein und derselben Methode analysieren, so empfiehlt es sich, den Wirkstoff der sauren Hydrolyse bei 100°C zu unterwerfen, wobei Schwefelkohlenstoff abdestilliert, den man titrimetrisch oder colorimetrisch (nach Rückverwandlung in Kupfer-dialkyldithiocarbaminat) bestimmen kann[1].

Ein weiteres fungicid wirksames Derivat der Dithiocarbaminsäure ist das sogen. Tetramethylthiuramdisulfid, (Bis-[dimethyldithiocarbaminyl]-disulfid), $(CH_3)_2N\text{-}CS\text{-}S\text{-}S\text{-}CS\text{-}N(CH_3)_2$, auch TMTD oder kurz Thiuram genannt. Es war schon lange vor dem Bekanntwerden seiner guten fungiciden Wirkung als Vulkanisationsbeschleuniger in Anwendung. Auch TMTD kann mit Chloroform leicht aus Pflanzenschutzmitteln oder deren Spritzrückständen isoliert werden. Es schmilzt unter Zersetzung; der Schmelzpunkt ist selbst bei analysenreinem Material nicht sehr scharf. Nach mehrfachem Umkristallisieren durch Auflösen in siedendem Chloroform, vorsichtigem Zusatz von Alkohol

bis zum Beginn der Kristallisation und Kristallisierenlassen in der Kälte erreichten wir bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 154 bis 160°C (Zers., vorheriges Sintern)*.

Aus Handelspräparaten isolierte Wirkstoffe zeigen vielfach Schmelzpunkte von etwa 143 bis 148°C nach vorherigem mehr oder minder starkem Sintern. Für den Nachweis von TMTD und für die Erkennung seines Reinheitsgrades ist daher die Schmelzpunktbestimmung eingedampfter Chloroformextrakte wenig geeignet. Auch die Werte der Gesamtschwefel-Bestimmung (theor. 53,36% S) geben nur gewisse Anhaltspunkte. Die Gehaltsbestimmung wäre auf dieser Grundlage nur unter der Voraussetzung möglich, daß die Begleitstoffe schwefelfrei sind. Dies wird aber im allgemeinen nicht zutreffen.

Für den qualitativen Nachweis von TMTD stehen verschiedene Reaktionen zur Verfügung, von denen zwei leicht auszuführende näher untersucht wurden: die Entschwefelung in wässrig-alkoholischer Lösung durch Kaliumcyanid[2] und die Bildung von Dimethyldithiocarbamat durch Erhitzen mit alkoholischer Lauge. Die Umsetzung mit Kaliumcyanid führt schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zur Bildung von Rhodanid-Ionen, die mit Eisen(III)-Salzen leicht nachzuweisen sind. Die an zweiter Stelle genannte Umsetzung wird durch die sehr empfindliche Farbreaktion der Dithiocarbaminate mit Kupfer-Ionen besonders in Chloroformlösung zu einem empfindlichen Nachweis für Thiuram. Er kann natürlich nur dann als einigermaßen spezifisch gelten, wenn die Abwesenheit von ursprünglichem Dithiocarbamat durch negativen Ausfall der Kupfer-Chloroform-Reaktion vor dem Erhitzen mit alkoholischer Lauge erwiesen worden ist. Von weiteren Reaktionen die u. a. Dithiocarbamate liefern, sei noch die Umsetzung mit Dimethylamin in Benzol bei 100°C erwähnt.[3]

Es ist uns gelungen, für die beiden erstgenannten Reaktionen Arbeitsbedingungen zu finden, unter denen sich reproduzierbare Werte erzielen lassen, die auch eine quantitative Bestimmung von TMTD mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit ermöglichen. Beide Verfahren lassen sich rasch und einfach durchführen, wenn die Wirkstoffe als solche vorliegen, d. h. aus Fertigpräparaten extrahiert worden sind. Auf der Suche nach einem möglichst colorimetrischen Verfahren, das auch auf Handelspräparate ohne vorherige Extraktion anwendbar ist, fanden wir, daß sich TMTD in Zinkpulver bei Erreichung des Schmelzpunktes rasch und zu 95% d. Th. zu Ziram umsetzt:

$$R_2N\text{-}CS\text{-}S\text{-}S\text{-}CS\text{-}NR_2 + Zn = R_2N\text{-}CS\text{-}S\text{-}Zn\text{-}S\text{-}CS\text{-}NR_2.$$

* Den Herren Dr. Moenikes und Dr. Günzler von den Farbenfabriken Bayer sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von TMTD und TMTM (dem entsprechenden Monosulfid) gedankt.

Diese Reaktion wird durch die üblichen Beistoffe der Fertigpräparate nicht gestört. Das entstandene Ziram läßt sich aus dem Reaktionsprodukt mit Chloroform mühelos ausziehen; es wird mit Kupfersalz in den photometrisch bestimmbaren Kupferkomplex übergeführt. Aus verschiedenen weiter unten näher besprochenen Gründen halten wir die Zinkreaktion für ein besonders günstiges Verfahren.

Arbeitsvorschriften.

Reagenzien: Zinkpulver, normale Qualität; Chloroform DAB 6; 0,05n alkoholische Kalilauge; Kupfersulfatlösung, schwach sauer für Zinkmethode: 5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 0,1 g Schwefelsäure in 100 ml Wasser. Für Methode 2: 5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 0,5 g Schwefelsäure in 100 ml Wasser; Alkohol, 95%ig, rein; Kaliumcyanidlösung: 10 g Kaliumcyanid mit Wasser auf 100 ml; die Lösung ist zu erneuern, sobald sie sich gelb färbt; Salzsäure: 25%ig; Eisen(III)-sulfatlösung: 10 g Eisen-(III)-sulfat und 10 ml 25%ige Salzsäure mit Wasser auf 100 ml bringen.

Verfahren 1 (Zn-Methode): 20 mg TMTD werden in einem Porzellantiegel (Höhe etwa 4 cm, ob. Dmr. 3 cm) mit 0,2—0,5 g Zinkpulver mit einem dünnen, zweckmäßig in der Mitte rechtwinklig gebogenen Glasstäbchen gut vermischt, wobei alle Wirkstoffklümpchen zu zerdrücken sind. Man taucht dann den mit einer Tiegelzange gehaltenen Tiegel etwa zur Hälfte in ein vorher auf 180—190° C gebrachtes Metallbad und rührt während der ganzen Zeit des Erhitzens, unbedingt aber vom ersten Augenblick des Eintauchens an mit dem Glasstäbchen sorgfältig um. Die Mischung wird durch Schmelzen des TMTD für kurze Zeit feuchtklumpig. Erscheint sie wieder trocken und feinpulvrig, was meist schon nach 45 sec der Fall ist, so nimmt man den Tiegel aus dem Heizbad, läßt abkühlen, spült den Inhalt mit etwa 10 ml Chloroform in einem 20 ml-Meßkolben, kocht einmal auf, kühlt wieder ab und füllt mit Chloroform auf. Im allgemeinen kann man schon nach kurzer Zeit aus den oberen völlig klar gewordenen Teilen des Chloroforms die gewünschten Anteile, vorzugsweise 1, 2 oder 3 ml in einen mit etwas Chloroform und 5—10 ml schwach saurer Kupfersulfatlösung beschickten Schütteltrichter abpipettieren, in den braunen Kupferkomplex überführen, auf 20,0 ml mit Chloroform auffüllen und photometrieren (vgl. Arbeitsweise bei Ziram). Es kann z. B. ein lichtelektrisches Colorimeter mit Wärmeschutzfiltern verwendet werden. Die Küvetten, vorzugsweise mit 1 cm Schichtdicke, sind sorgfältig zu verschließen. Die Eichkurve wird mit reinstem TMTD (mehrfach aus siedendem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert) angelegt. Die beschriebene Arbeitsweise gilt für die Gewinnung der Eichwerte und für die Analyse hochprozentiger TMTD-Proben z. B. zur Trockene gebrachte Chloroformextrakte aus Handelspräparaten. Bei direkter Analyse von Pflanzenschutzmitteln wird nur die Einwaage entsprechend erhöht, bei 20%igen Produkten also auf 100 mg, im übrigen aber genau wie vorstehend verfahren. Es ist der Mittelwert aus drei Analysen zu nehmen, wobei außerdem bei jedem Ansatz verschiedene Ablesungen an verschiedenen Punkten der Eichkurve gemacht werden können.

Verfahren 2 (KOH-Methode): 0,1 g Fertigpräparat wird in gut schließender 50 ml-Schliffstopfenflasche mit 50,0 ml Chloroform übergossen, etwa ¼ Std wiederholt umgeschüttelt, dann bis zum klaren Absetzen ruhig stehen gelassen. 5 oder 10 ml der überstehenden klaren Lösung, jedenfalls Mengen, die zwischen 1 und 4 mg TMTD enthalten, werden in einen trockenen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben abpipettiert. Man entfernt das Chloroform unter ständigem Absaugen der Dämpfe und ständigem Drehen des Kolbens in der heißen Luft über einer Heizplatte. Sobald der Rückstand trocken erscheint, unterbricht man die Erwärmung, saugt aber

die Dämpfe bis zum völligen Verschwinden des Chloroformgeruchs ab. Der zimmerwarme Rückstand wird mit 2,0 ml 0,05 n alkoholischer Kalilauge versetzt und der Erlenmeyer sofort in ein vorher auf 50— 60° C erwärmtes Wasserbad gebracht. Durch Schütteln und Drehen im Wasserbad löst man alles und beläßt danach ruhig im Bad bis 10 min verstrichen sind, vom Einbringen ins Wasserbad an berechnet. Der Inhalt des Erlenmeyers wird mit viermal je etwa 2 ml Wasser quantitativ in einen Schütteltrichter gebracht, mit etwa 5 ml saurer Kupfersulfatlösung (siehe Reagenzien, Lösung 2) und mit Chloroform in drei bis vier Anteilen von insgesamt höchstens 20 ml kräftig ausgeschüttelt. Ein feines schwarzes, in Chloroform unlösliches Häutchen zwischen den Schichten bleibt unberücksichtigt. Die im 20 ml-Meßkolben vereinigten Chloroformanteile werden auf 20 ml aufgefüllt. Messung und Auswertung erfolgen wie bei Verfahren 1. Bei schlechter Übereinstimmung kann die Zahl der Analysenansätze erhöht werden. Die Eichkurve ist bei diesem Verfahren in gewissen Abständen zu überprüfen bzw. neu anzulegen, besonders dann, wenn die verwendeten Reagenzien gewechselt werden.

Verfahren 3 (KCN-Methode): Man extrahiert passende Mengen der zu untersuchenden Probe mit einem genau gemessenen Vol. Chloroform wie bei Verfahren 1 oder 2 und bringt die gewünschten Anteile Chloroformlösung, die vorzugsweise 1—3 mg TMTD enthalten sollen, wie bei Verfahren 2 zur Trockne, hier jedoch in einem 20 ml-Meßkolben. Den Rückstand löst man in 8,0 ml Alkohol, fügt 3,0 ml Wasser und 0,20 ml der Kaliumcyanidlösung zu. Nach gutem Durchmischen läßt man 15 min bei Zimmertemperatur stehen, gibt dann 1,0 ml 25%ige Salzsäure und 2,0 ml der Eisenlösung zu und füllt mit Wasser auf 20,0 ml auf. Die Lösungen erscheinen bräunlich. Die Extinktion kann im lichtelektrischen Colorimeter in 1 cm-Küvetten hinter einem Blaugrünfilter entweder gegen Wasser oder gegen die grüngelbe Blindlösung gemessen werden. Für beide Arbeitsweisen ergeben sich natürlich verschiedene Eichkurven. Zur Herstellung der Eichlösung geht man von einer alkoholischen Vorratslösung aus, die 1 mg TMTD in 1 ml enthält, bringt verschiedene Anteile davon (1—6 ml) durch Zusatz von Alkohol jeweils auf 8 ml und fährt dann wie oben beschrieben fort.

Diskussion der Methoden und Ergebnisse.

Es wurde festgestellt, daß bei der *Zinkreaktion* durchschnittlich 95% der theoretischen Menge Ziram entstehen, wenn man von 20 mg Wirkstoff oder genau entsprechenden höheren Mengen gestreckten Wirkstoffes ausgeht. Ähnliches gilt noch für den Bereich von 10 bis 50 mg Wirkstoff im Analysenansatz, sofern jeweils die etwa 10fache Menge Zinkpulver verwendet wird. Eine weitere Erhöhung der Einwaage, die ja auch unbegründet wäre, scheint die bei 20 mg gut reproduzierbaren Werte nicht mehr ganz zuverlässig zu geben. Noch weniger empfiehlt es sich, mit der Einwaage herunter zu gehen. Bei 4 mg wurden beispielsweise nur 90%, bei 2 mg Einwaage nur rund 75% des Standardwertes gefunden. Es ist auch wegen der Wägetechnik nicht zweckmäßig, auf so kleine Mengen herunter zu gehen. Die Substanz muß in trockener, pulvriger Form vorliegen, und es hat sich auch gezeigt, daß die Verringerung der zur Umsetzung mit dem Zinkpulver gelangenden Substanzmengen auf volumetrischem Wege, also durch Abpipettieren kleiner Anteile Vorratslösung in Aceton ungünstig für den Verlauf

der Zinkschmelze ist. Somit beschränkt man sich bei dieser Methode am besten auf den Bereich um 20 mg. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0{,}6\%$, wenn man in der Nähe der Extinktion 0,6 mißt.

Durch den Umstand, daß die Reaktion nicht völlig quantitativ verläuft, wird die Genauigkeit anscheinend nicht wesentlich beeinflußt. Unter den Nebenprodukten machen sich flüchtige, unangenehm riechende Schwefelverbindungen bemerkbar, deren Auftreten den Beginn der Umsetzung kennzeichnet. Nach quantitativem Herauslösen der organischen Stoffe aus dem erkalteten Reaktionsgut mit Chloroform läßt sich im Rückstand durch Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure etwas Zinksulfid nachweisen.

Andere Substanzen, die beim Zusammenschmelzen mit TMTD Dithiocarbamat liefern, sind u. a. Zinkoxyd, Zinksulfid und Kupferbronze. Die damit erzielten Ausbeuten liegen aber, wie nachstehende Tabelle zeigt, auch bei Variation der Bedingungen in keinem Falle so günstig wie beim Zusammenschmelzen mit Zinkstaub. Angegeben sind die unter sich vergleichbaren Extinktionen von Meßlösungen, die jeweils das aus 1 mg TMTD entstandene Produkt enthalten. Die Reaktion selbst ist stets mit 20,0 mg durchgeführt.

	Zn 155°	Zn 190°	ZnS 155°	ZnS 190°	ZnO 190°	ZnO in sied. Cymol	Cu 110°	Cu 130°	Cu 150°
Ext.	0,230	0,230	0,143	0,155	0,164	0,130	0,102	0,139	0,102

Von besonderem Interesse ist die Umsetzung mit Kupferpulver, weil sie direkt zu der colorimetrisch auswertbaren Verbindung führt. Eine geringere Ausbeute könnte in Kauf genommen werden, wenn die Werte reproduzierbar wären. Dies scheint aber in nicht so hohem Grade wie bei Zink der Fall zu sein. Es wurde nämlich beobachtet, daß die braunen Lösungen des Kupferkomplexes bei Berührung mit der überschüssigen Kupferbronze langsam verblassen, während über Zink stehende Ziramlösungen noch am nächsten Tag unveränderte Extinktionen geben. Eine Berührung der braunen Lösung mit überschüssiger Kupferbronze läßt sich aber nicht vermeiden, weil die braunen Chloroformlösungen bei der Kupferbronze-Methode filtriert werden müssen, was bei der Zink-Methode nicht erforderlich ist. Allein die Notwendigkeit der Filtration von Chloroformlösungen ist schon ein erheblicher Nachteil.

Von chemisch nahestehenden Stoffen, die entweder als Verunreinigung von technischem TMTD oder als beigefügte Fungicide in Betracht zu ziehen sind, wurden Tetramethylthiuram-Monosulfid (TMTM), Dimethyldithiocarbamat und freier Schwefel in die Untersuchung

einbezogen. Es zeigte sich, daß TMTM zu einem unerwartet hohen Prozentsatz mit Zink unter Bildung von Ziram reagiert, und zwar täuscht ein Teil TMTM 0,84 Teile TMTD vor. Die Zink-Methode bietet somit nicht die Möglichkeit, beide Stoffe analytisch zu trennen. Freier Schwefel kann naturgemäß Zinksulfid liefern, aber kein TMTD vortäuschen. Ziram endlich ist neben TMTD leicht durch die Kupferfärbung vor Ausführung der Reaktion zu erkennen, bzw. zu bestimmen. Erwähnt sei noch, daß beim Erhitzen mit Kupferpulver bei 130 bis 135°C (nicht höher) im Gegensatz zur Zinkschmelze fast ausschließlich TMTD, so gut wie gar nicht dagegen TMTM reagiert. Hier läge also eine Möglichkeit, durch eine auch direkt auf Fertigpräparate anwendbare Methode beide Stoffe analytisch zu differenzieren, wobei es allerdings bisher noch nicht gelungen ist, den wünschenswerten Grad von Genauigkeit zu erzielen.

Die *KOH-Reaktion* kann aus theoretischen Gründen nicht die hohe Ausbeute an Dithiocarbamat wie die Zn-Reaktion liefern. Nachstehend seien einige Beispiele für erzielbare Ausbeuten (in % d. T.) in Abhängigkeit von der vorgelegten Menge TMTD gegeben.

mg TMTD	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
% Ausbeute	39	55	67	70	71	71	70	67	61

Versuche, die Nebenprodukte mit Sicherheit zu identifizieren oder Nebenraktionen durch Abänderung der Bedingungen einzuschränken, hatten keinen vollen Erfolg. Unter konstanten Arbeitsbedingungen sind die Ausbeuten jedoch reproduzierbar. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 1\%$ bei 2 mg TMTD im Ansatz.

Für die Erfassung von TMTM gilt ähnliches wie bei der Zinkreaktion d. h. TMTM täuscht bis zu einem gewissen Grade, hier jedoch nur etwa 25% TMTD vor. Wie besondere Versuche bestätigten, kann TMTD neben Ziram auf folgende Weise bestimmt werden. Zunächst stellt man durch direkte Färbung mit Kupferlösung den Ziram-Anteil fest (Arbeitsvorschrift s. o.). Ferner legt man eine Eichkurve für die Extinktion von Ziram an, das man nach den Bedingungen der KOH-Methode behandelt hat. Endlich wird das Analysengemisch den Bedingungen der KOH-Methode unterworfen. Die dem TMTD-Anteil zukommenden Ext.-Werte ergeben sich als Differenz aus der Ext. bei der Analyse des Gemisches und der Ext., die dem Ziram-Anteil zukommt (der besonderen Eichkurve zu entnehmen).

Als Vorzug gegenüber der in den meisten anderen Punkten günstigeren Zn-Methode ist die niedriger liegende Erfassungsgrenze zu bezeichnen. Notfalls kann man bis auf 0,5 mg im Einzelansatz heruntergehen, wenngleich sich aus Gründen der Genauigkeit das Arbeiten mit

2 bis 4 mg für den Normalfall mehr empfiehlt. Das sind aber immer noch 5 bis 10 mal geringere Substanzmengen als bei der Zn-Methode.

Bei der *KCN-Reaktion* wurde festgestellt, daß durchschnittlich 94% der für den Austritt von 2 Atomen Schwefel berechneten Menge Rhodanid entstehen. TMTM reagiert dagegen bei dieser Methode praktisch gar nicht. Das Verfahren erscheint daher besonders geeignet, beide Thiuramverbindungen analytisch ziemlich scharf zu trennen, bzw. den Reinheitsgrad solcher TMTD-Erzeugnisse zu prüfen, die TMTM enthalten. Fein verteilter Schwefel setzt sich dagegen unter den Bedingungen der Methode wie zu erwarten quantitativ zu Rhodanid um. Errechnen sich aus der Eichkurve Mengen von mehr als 100% TMTD, so kann mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Anwesenheit von freiem Schwefel geschlossen werden, denn 1 Teil Schwefel täuscht 3,8 Teile TMTD vor. Erwähnt sei an dieser Stelle noch, daß das in trockenem Zustand und anscheinend auch in starken alkoholischen Lösungen stabile TMTM in sehr verdünnten (etwa 50 mg%igen) alkoholischen Lösungen schon innerhalb eines Tages Veränderungen erleidet, die für teilweise Bildung von TMTD sprechen.

Schon die mehr braune als rote Färbung der mit Eisen-Salzsäurelösung versetzten Reaktionsmischung deutet auf das Vorhandensein einer störenden Beimischung. Diese besteht offenbar aus Berlinerblau in zunächst kolloidaler Verteilung. Nur ein kleiner Teil davon ist durch ein Papierfilter sofort abtrennbar. Nach 24 Stunden hat sich das meiste zusammengeballt und bleibt bei der Filtration als blauer Hauch im Filter. Die Extinktion sinkt dadurch erheblich ab, nicht wesentlich mehr jedoch nach weiteren 24 Stunden und abermaligem Filtrieren. Abgesehen von dem Zeitverlust würde ein auf der Messung derart filtrierter Lösungen beruhendes Verfahren jedoch stärker schwankende Werte liefern. Besser reproduzierbar waren in zahlreichen bisher durchgeführten Versuchen die sofort nach Zufügen des Reagenses ohne Filtration erhaltenen Extinktionen. Eliminierung des Berlinerblau-Anteils durch ein starkes Blaufilter dürfte möglich sein, hätte aber die Empfindlichkeit des bei diesen Versuchen verwendeten lichtelektrischen Gerätes zu stark gesenkt. Der mittlere Fehler der KCN-Methode beträgt $\pm$ 1% bei Analysen von 2 mg TMTD, wenn freier Schwefel abwesend ist.

Störende Einwirkungen von Beistoffen der Fertigpräparate können für alle hier beschriebenen analytischen Verfahren im allgemeinen schon durch passende Wahl der Extraktionsmittel ausgeschaltet werden. Bei direkten Zinkschmelzen werden die Beistoffe nicht vorher abgetrennt. In Modellpräparaten eigener Herstellung mit 20,0% TMTD verschiedenen Reinheitsgrades wurden aber 100% des jeweils eingesetzten TMTD wiedergefunden. Nachstehende Tabelle möge die an 4 Fertigpräparaten A bis D erzielten Ergebnisse veranschaulichen. Präparate A

und B sind selbst bereitete Mischungen mit genau 20,0% TMTD, nur A enthält jedoch analysenreinen Wirkstoff.

TMTD in % (Mittelwerte) \ Präp. Nr.	A	B	C	D
gravim. als Rückstd. d. $CHCl_3$-Ausz.	20,0	20,0	18,4	21,5
aus dem Gesamt-Schwefel d. Extrakte . . .	20,0	19,7	18,2	19,8
nach Zn-Methode m. 20 mg Extrakt	20,0	19,3	18,0	17,8
nach Zn-Methode m. 100 mg Fert.präp. . .	20,0	19,1	18,2	17,8
nach KOH-Methode	20,0	20,0	18,2	20,4
nach KCN-Methode	20,0	19,6	18,6	20,0

Die verwendeten Wirkstoffe und Extrakte A bis D seien noch durch folgende Zahlen gekennzeichnet.

	A	B	C	D
Schmelzpunkt (n. vorh. Sintern) .	154—160°	150—153°	144—147°	143—148°
Gesamt-Schwefel*	53,30	52,62	52,60	49,60

* Bestimmt als $BaSO_4$ in 20 mg Sbst. durch Aufschluß mit Na_2O_2 in einer Bombe nach Wurzschmitt.

Die Werte der Horizontalspalten 3 und 4 in der ersten Tabelle werden als die zuverlässigsten angesehen. Die Minderwertigkeit des Wirkstoffes in Präparat D (nur 82,8%iges TMTD) ist durch höheren Gehalt (21.5%) an rohem Wirkstoff kompensiert. Die zu hohen Werte von D auf Grund der Schwefel-Bestimmung und der KCN-Methode sind vielleicht auf freien Schwefel zurückzuführen.

Zusammenfassung.

Drei einfache und rasch durchzuführende colorimetrische Verfahren für die Bestimmung von TMTD in Mengen bis minim. 0.5 bzw. 10 mg werden angegeben. Zwei Verfahren beruhen auf der Bildung von Dithiocarbamat, das als Kupfersalz in Chloroform photometrisch bestimmt wird. Das dritte Verfahren beruht auf der Bildung von Rhodanid-Ion.

Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Erfassungsgrenze, sondern auch hinsichtlich der Störung durch Dithiocarbamat, TMTM und freien Schwefel. Für die Anwendung auf Handelszubereitungen wird besonders eine der Methoden empfohlen, bei der das Pflanzenschutzmittel ohne die sonst fast durchweg notwendige vorherige Extraktion des Wirkstoffes mit Zinkpulver umgesetzt wird.

Literatur.

[1] Clarke, D. G., H. Baum, E. L. Stanley und W. F. Hester: Analytic. Chemistry **23**, 1842 (1951). — Lowen, W. K.: Analytic. Chemistry **23**, 1846 (1951); vgl. diese Z. **136**, 461 (1952). — [2] v. Braun u. Stechele: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2280 (1903). — [3] Delépine, M.: Bull. Soc. chim. (4) **7**, 989 (1910).

Dr. W. Fischer, Berlin-Dahlem, Königin Luise-Str. 19.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Calcium, Strontium, Barium und Sulfat.

Von
Georg Denk.

(Eingegangen am 15. August 1952.)

Es ist bekannt, daß man Calcium-, Strontium- oder Bariumsalze *indirekt* mit Sodalösung volumetrisch bestimmen kann, indem man diese Erdalkaliionen mit einem Überschuß von Na_2CO_3 ausfällt und dann das nicht verbrauchte Natriumcarbonat mit Säure zurücktitriert. Das Verfahren hat u. a. praktische Bedeutung bei der Härtebestimmung im Wasser.

Im Rahmen von Untersuchungen[1] über die Reaktion von Metallsalzen mit NaOH bzw. Na_2CO_3 wurde gefunden, daß es auch möglich ist, Ca-, Sr- und Ba-Salze *direkt* zu titrieren, wenn man einen Indicator verwendet, der in einer Aufschlämmung der Erdalkalicarbonate noch nicht seine alkalische Farbe zeigt, wohl aber in einer verdünnten Sodalösung. Von einer Anzahl Indicatoren, die in der Nähe von p_H 9 umschlagen, entsprach merkwürdigerweise nur Thymolblau diesen Anforderungen. Bei den Titrationen ist es notwendig, möglichst in der Nähe des Siedepunktes zu arbeiten, die Lösung also, wenigstens gegen Ende der Titration, nochmals aufzukochen. Ferner muß mit relativ konzentrierten Natriumcarbonatlösungen (0,3—1 n) titriert werden.

1. Bestimmung von Calcium.

Bei den Versuchen der Tab. 1 wurde die Calciumchloridlösung zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 5—6 Tropfen Thymolblaulösung mit 0.3 n Na_2CO_3-Lösung titriert. Nach dem Umschlag wurde noch einmal kurz aufgekocht: färbte sich die Lösung dabei wieder gelb, so wurde weiter Na_2CO_3 zugegeben, wieder aufgekocht usw., bis die blaue Farbe bestehen blieb. In den meisten Fällen genügte einmaliges Aufkochen. Das Volumen soll nach der Titration zwischen 50 und 60 ml liegen.

Von Lösungen, die freie Säure enthalten, neutralisiert man zuerst einen Teil in der Kälte gegen Methylrot und bestimmt dann in einem andern Teil den Verbrauch von Sodalösung in der Hitze gegen Thymolblau. Brauchbare Werte erhält man jedoch nur dann, wenn die Konzentration an freier Säure nicht über 0,15 n liegt. Die gleiche Konzentrations-Einschränkung gilt auch für vorhandenes Alkalisalz (NaCl). Die erhaltenen Werte sind meist um 0,5—1 % zu hoch. Liegen erheblich mehr als 200 mg

Ca in der Lösung vor, dann wird die Erkennung des Umschlags durch die große Niederschlagsmenge beeinträchtigt.

Ebensogut kann mit 0,5 oder 1 n Na_2CO_3-Lösungen titriert werden, mit 1 n auch noch bei Alkalichloridkonzentrationen von 0,2—0,25 n.

Tabelle 1. *Titration von $CaCl_2$ mit 0,3 n Na_2CO_3-Lösung.*

Nr.	Konzentration an Fremdelektrolyt	g Ca gegeben	g Ca gefunden	Fehler in %
1	—	0,0415	0,0419	+ 0,96
2	—	0,0623	0,0626	+ 0,48
3	—	0,0830	0,0837	+ 0,83
4	—	0,1038	0,1046	+ 0,77
5	—	0,2076	0,2094	+ 0,87
6	0,1 n NaCl	0,0415	0,0418	+ 0,63
7	0,4 n NaCl	0,0415	0,0420	+ 1,20
8	1 n NaCl	0,0415	0,0425	+ 2,41
9	0,03 n HCl	0,0830	0,0830	0
10	0,10 n HCl	0,0415	0,0419	+ 0,98
11	0,12 n HCl	0,0415	0,0418	+ 0,63
12	0,15 n HCl	0,0415	0,0420	+ 1,20
13	0,20 n HCl	0,0830	0,0844	+ 1,69

2. Bestimmung von Strontium.

Ebenso wie Calciumsalze können auch Strontiumsalze maßanalytisch bestimmt werden, jedoch verwendet man dabei am besten 1 n Natriumcarbonatlösung. Mit 0,5 n Sodalösung erhält man zwar auch noch brauchbare Werte, aber die Titration wird dann durch Alkalichloride bzw. HCl stärker gestört. Noch verdünntere Na_2CO_3-Lösungen dagegen liefern Resultate, die meist schon in neutralen und alkalisalzfreien Lösungen um mehr als 1% abweichen. Die Versuche der Tab. 2 zeigen, daß das Volumen nach der Titration 50—60 ml betragen muß. Bei mehr als etwa 250 mg Sr wird das Erkennen des Farbumschlags durch die Menge des Niederschlags erschwert. Alkalisalze und freie Salzsäure stören bis zu einer Konzentration von 0,2 n nicht, bei höherer Konzentration treten deutliche Abweichungen auf.

3. Bestimmung von Barium.

Nach S. K. Tschirkow und J. Gonibessowa[2] kann Ba direkt mit 0,1 n Na_2CO_3-Lösung gegen Phenolphthalein unter Zusatz von Alkohol in der Hitze titriert werden. Da mir nur das Referat im Zentralblatt zur Verfügung stand, welches keine näheren Bedingungen brachte, wurden einige Titrationen nach dieser Methode durchgeführt (Tab. 3). Sie zeigen, daß dabei die Konzentration an Alkohol mindestens 40% betragen muß, daß die Werte außerdem etwas vom Volumen abhängig sind und durch Alkalisalze und freie Säuren beeinflußt werden, wenn deren Konzentration über 0,3 n liegt.

Tabelle 2. *Titration von $SrCl_2$ mit 1 n Na_2CO_3-Lösung.*

Nr.	Vol. nach d. Titr. (ml)	Konzentration an Fremdelektrolyt	g Sr gegeben	g Sr gefunden	Fehler in %
14	35	—	0,0883	0,0868	— 1,70
15	50	—	0,0883	0,0882	— 0,11
16	100	—	0,0883	0,0901	+ 2,05
17	55	—	0,1325	0,1325	0
18	105	—	0,1325	0,1334	+ 0,67
19	150	—	0,1325	0,1388	+ 4,75
20	30	—	0,1766	0,1749	— 0,96
21	55	—	0,1766	0,1765	— 0,05
22	100	—	0,1766	0,1784	+ 1,02
23	55	—	0,2208	0,2194	— 0,63
24	105	—	0,2208	0,2244	+ 1,63
25	50	0,2 n NaCl	0,0883	0,0882	— 0,11
26	50	0,4 n NaCl	0,0883	0,0901	+ 2,05
27	55	0,2 n NaCl	0,1766	0,1756	— 0,56
28	55	0,4 n NaCl	0,1766	0,1748	— 1,02
29	50	0,06 n HCl	0,0883	0,0875	— 0,90
30	50	0,15 n HCl	0,0883	0,0890	+ 0,79
31	55	0,25 n HCl	0,0883	0,0900	+ 1,92
32	60	0,2 n $NaNO_3$	0,1300	0,1293	— 0,45
33	55	0,2 n Na-acetat	0,1300	0,1301	+ 0,08

Tabelle 3.
Titration von $BaCl_2$ mit 0,1 n Na_2CO_3-Lösung nach Tschirkow *und* Gonibessowa.

Nr.	Vol. n. d. Titr. (ml)	Konz. an Alkohol	Konz. an Fremdelektrolyt	g Ba gegeben	g Ba gefunden	Fehler in %
34	50	20%	—	0,1337	0,0012	— 99
35	50	30%	—	0,1337	0,0016	— 99
36	50	40%	—	0,1337	0,1345	+ 0,60
37	50	60%	—	0,1337	0,1348	+ 0,82
38	50	80%	—	0,1337	0,1348	+ 0,82
39	100	45%	—	0,1337	0,1352	+ 1,12
40	50	50%	0,3 n NaCl	0,1337	0,1349	+ 0,90
41	50	50%	0,5 n NaCl	0,1337	0,1257	— 5,98
42	60	50%	0,3 n HCl	0,1337	0,1351	+ 1,05

Es wurde versucht, auch Barium auf die gleiche Weise wie Calcium und Strontium mit Na_2CO_3-Lösung gegen Thymolblau bei Siedehitze zu titrieren. 0,3 n Sodalösung liefert dabei nur mit neutralen, reinen Bariumchloridlösungen gute Werte (Tab. 4, Nr. 43—45); schon bei geringer Konzentration an Alkalichlorid (46—47) treten starke Differenzen auf.

Mit 1 n Natriumcarbonatlösung ist der Umschlag schärfer; außerdem können Säuren oder Alkalisalze bis zu einer Konzentration von 0,15 n vorliegen. Bei Ausführung mehrerer Bestimmungen sind die durchschnittlichen Fehler kleiner als 1%. Die Werte sind stark abhängig vom

Volumen, dieses soll nach der Titration zwischen 50 und 60 ml liegen (Nr. 50—53). Die gleichen Ergebnisse wie mit $BaCl_2$ wurden auch mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung erhalten.

Tabelle 4. *Titration von $BaCl_2$ mit Na_2CO_3-Lösung.*

Nr.	Konz. Na_2CO_3	Vol. n. d. Titr. (ml)	Konz. an Fremdelektrolyt	g Ba gegeben	g Ba gefunden	mittl. Fehler in %
43	0,3 n	55	—	0,1364	0,1366; 0,1376	+ 0,51
44	0,3 n	55	—	0,1956	0,1947; 0,1952	— 0,28
45	0,3 n	55	—	0,3260	0,3269; 0,3266	+ 0,23
46	0,3 n	50	0,05 n NaCl	0,1358	0,1345; 0,1351	— 0,74
47	0,3 n	55	0,10 n NaCl	0,1358	0,1342; 0,1338	— 1,32
48	1 n	55	—	0,1019	0,1002; 0,1027	— 0,44
49	1 n	55	—	0,1435	0,1430; 0,1434	— 0,21
50	1 n	35	—	0,1698	0,1667; 0,1675	— 1,59
51	1 n	50	—	0,1698	0,1695; 0,1695	— 0,18
52	1 n	80	—	0,1698	0,1720; 0,1726	+ 1,48
53	1 n	105	—	0,1698	0,1732; 0,1742	+ 2,29
54	1 n	50	0,03 n HCl	0,1435	0,1432; 0,1436	— 0,07
55	1 n	55	0,06 n HCl	0,1435	0,1429; 0,1446	+ 0,17
56	1 n	60	0,10 n HCl	0,1698	0,1695; 0,1716	+ 0,62
57	1 n	55	0,12 n HCl	0,1435	0,1429; 0,1453	+ 0,42
58	1 n	60	0,12 n HCl	0,1698	0,1709; 0,1716	+ 0,83
59	1 n	60	0,15 n HCl	0,1358	0,1379; 0,1370	+ 1,21

4. Bestimmung von Sulfat.

Es liegt nahe, die Bestimmung von $BaCl_2$ für eine indirekte maßanalytische Bestimmung von Sulfat-Ionen zu verwenden, wie das bereits Tschirkow[2] mit seiner Methode durchgeführt hat. Auch bei der Titration mit Na_2CO_3 gegen Thymolblau ist dies möglich (Tab. 5). Die Sulfat-

Tabelle 5. *Indirekte Bestimmung von SO_4 mit 1 n Na_2CO_3-Lösung.*

Nr.	Vol. n. d. Titr. (ml)	$BaCl_2$-Lsg. (ml)	Konz. an Fremdelektrolyt	g SO_4 gegeben	g SO_4 gefunden	mittl. Fehler in %
60	65	20	—	0,1143	0,1143; 0,1154	+ 0,48
61	65	25	—	0,1715	0,1705; 0,1715	— 0,29
62	65	20	0,04 n NaCl	0,1143	0,1141; 0,1154	+ 0,39
63	60	20	0,20 n NaCl	0,1143	0,1150; 0,1158	+ 0,99
64	60	20	0,40 n NaCl	0,1715	0,1729; 0,1737	+ 1,05
65	70	20	0,04 n HCl	0,1143	0,1135; 0,1152	+ 0,04
66	70	20	0,08 n HCl	0,1143	0,1129; 0,1162	+ 0,22
67	65	20	0,12 n HCl	0,1143	0,1152; 0,1154	+ 0,70
68	65	25	0,16 n HCl	0,1143	0,1143; 0,1172	+ 1,27
69	65	25	0,20 n HCl	0,1143	0,1157; 0,1166	+ 1,62

lösung wird zum Sieden erhitzt und ein Überschuß einer etwa 0,1 molaren Bariumchloridlösung bekannten Gehalts zugegeben. Ohne vom Niederschlag abzufiltrieren, wird dann das nicht verbrauchte $BaCl_2$ mit 1 n

Sodalösung bei Siedehitze zurücktitriert. Liegen saure Lösungen vor, dann wird erst in einem Teil die freie Säure gegen Methylrot titriert und anschließend in einem andern Teil das Sulfat bestimmt. Freie Säuren und ebenso Alkalichloride stören, wenn ihre Konzentration höher als 0,12 n ist. Das Volumen soll auch hierbei nach der Titration etwa 60 ml betragen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Die Lösung des Calcium-, Strontium- oder Bariumsalzes einer starken Säure wird zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 5—6 Tropfen einer 0,04%igen alkoholischen Lösung von Thymolblau langsam mit 1 n Natriumcarbonatlösung — für Ca auch 0,3 n — titriert. Nach dem Umschlag des Indicators wird kurz aufgekocht; verschwindet dabei die blaue Farbe wieder, so wird weiter Na_2CO_3-Lösung zugegeben, wieder aufgekocht usw., bis die Farbe bestehen bleibt. Meist genügt ein einmaliges Aufkochen. Es wird auf tiefblau, nicht auf die grünblaue Zwischenfarbe titriert. Das Volumen der Lösung muß nach der Titration zwischen 50 und 60 ml liegen. Freie Säure wird in einem Teil der Lösung in der Kälte gegen Methylrot ermittelt. Ein anderer Teil wird dann gegen Thymolblau in der Hitze titriert. Da der Umschlag von Thymolblau sehr stark durch CO_2 beeinflußt wird, muß nach der Neutralisation der freien Säure (kenntlich am Auftreten eines Niederschlags) einige Minuten gekocht werden. Aus der Differenz der beiden Titrationen gegen Methylrot und Thymolblau ergibt sich dann der Verbrauch für das Erdalkalimetall. Die Konzentration an freier Säure und ebenso an Alkalisalzen darf nicht über 0,15 n sein. Manchmal, besonders bei neutralen Calciumsalzlösungen, schlägt der Indicator schon nach wenigen Tropfen um. Die Farbe verschwindet aber nach kurzem Kochen wieder und die Titration verläuft dann normal weiter. In der Lösung sollen nicht mehr als etwa 200 mg Ca, 250 mg Sr oder 300 mg Ba vorliegen, da sonst die Niederschlagsmenge die Erkennung des Umschlags erschwert.

Für die Bestimmung von Sulfat-Ionen wird zur heißen Lösung ein Überschuß (20—25 ml) einer etwa 0,1 molaren Bariumchloridlösung bekannten Gehalts gegeben. Ohne vom $BaSO_4$-Niederschlag abzufiltrieren, wird das überschüssige $BaCl_2$ dann, wie oben beschrieben, mit 1 n Na_2CO_3-Lösung zurücktitriert. Freie Säure wird in einem aliquoten Teil gegen Methylrot in der Kälte bestimmt. Die Konzentration an freier Säure oder Alkalisalzen soll nicht über 0,12 n liegen. Das Volumen soll nach der Titration etwa 60 ml betragen.

Die Bestimmungen werden durch alle Ionen gestört, die mit Na_2CO_3 reagieren. 1 ml 1 n Na_2CO_3-Lösung entspricht 20,040 mg Ca, 43,815 mg Sr oder 68,680 mg Ba. — 1 ml 0,1 m $BaCl_2$-Lösung entspricht 9,606 mg SO_4.

Zusammenfassung.

Neutrale oder schwach saure Lösungen von Calcium-, Strontium- oder Bariumsalzen starker Säuren können in der Hitze mit Natriumcarbonatlösung gegen Thymolblau direkt titriert werden und indirekt auch Alkalisulfate nach Zugabe von überschüssigem $BaCl_2$. Die Genauigkeit der Analysen beträgt etwa $\pm$ 1%. Die Anwendbarkeit der Methode ist zwar beschränkt durch verschiedene Bedingungen hinsichtlich Volumen, Anwesenheit anderer Salze und freier Säuren, sie dürfte aber dort brauchbar sein, wo es darauf ankommt, sehr rasch den Gehalt an diesen Ionen zu ermitteln und wo die angegebene Genauigkeit ausreicht.

Literatur.

[1] Denk, G.: Chem. Ber. **82**, 336 (1949). — Denk, G., u. W. Dewald: Z. anorg. u. allg. Chem. **266**, 83 (1951); **268**, 169 (1952). — Denk, G.: Diese Z. **136**, 336 (1952). — [2] Tschirkow, S. K., u. J. Gonibessowa: Betriebslab. **3**, 420 (1934) [russ.]. — Chem. Zbl. **1936, I**, 1270.

Dozent Dr. Georg Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11.

Die indirekte maßanalytische Bestimmung von Silber- und Halogen-Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Von

H. Flaschka* und F. Huditz**.

(Eingegangen am 11. August 1952.)

Die maßanalytische Bestimmung der Silber- und Halogen-Ionen nach den klassischen Methoden bietet im allgemeinen keinerlei Schwierigkeiten. Liegen jedoch trübe oder stark gefärbte Lösungen vor, oder enthält die Probe störende Fremd-Ionen, so ist man, falls auch eine potentiometrische Titration versagt, gezwungen, nach einer Fällung der Silberhalogenide den Niederschlag gravimetrisch aufzuarbeiten. Es erschien daher von praktischer Bedeutung, ein Verfahren für eine rasche maßanalytische Bestimmung der ausgefällten Halogensilberniederschläge zu besitzen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1] wurde die Bestimmung des Cyan-Ions mit Nickelsalzmaßlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator beschrieben. Das Nickel reagiert gemäß

$$4\,CN^- + Ni^{++} \rightarrow [Ni(NC)_4]^{--}$$

mit den Cyan-Ionen unter Komplexbildung. Der erste Tropfen überschüssiger Nickellösung bewirkt einen äußerst scharfen Umschlag des Indicators vom ursprünglichen Blauviolett nach Gelb. Versetzt man nun eine solche, gerade auf einen rotgelben Zwischenton austitrierte ammoniakalische Lösung mit einem Silbersalz, so geht die Farbe sofort in reines Gelb über, da das Silber dem Cyan gegenüber stärker wirksam ist als Nickel und letzteres in Freiheit setzt. Das freigewordene Nickel kann nun mit Komplexon (Äthylendiamintetraessigsäure-Maßlösung) gemäß Schwarzenbach[2] titriert werden. Wie die Versuche ergaben, ist für die Berechnung der Analyse folgende Bruttogleichung anzusetzen:

$$2\,Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{--} = 2\,[Ag(CN)_2]^- + Ni^{++}.$$

* E-Labor der Fa. A. Zankl Söhne, Graz, Gösting.

** Inst. f. anorg. u. anal. Chemie, Universität Graz.

Die auf dieser Basis mögliche Titration von Silber, Chlor und Brom ist mit einem hohen Äquivalentgewicht belastet, was aber durch die überaus große Schärfe der Endpunktserkennung wieder wettgemacht wird. Auch Jod läßt sich nach Fällung als Silberjodid bestimmen, da es beim Erwärmen in einer ammoniakalischen Kaliumnickeltetracyanidlösung klar in Lösung geht. Da aber Jodion über die Oxydation zum Jodat einfach maßanalytisch zu bestimmen ist, wurde von der Anführung von Belegen Abstand genommen.

Um das lästige und zeitraubende Austitrieren einer Cyanlösung mit Nickelsalz vor jeder Bestimmung zu umgehen, sollte vom festen Kaliumnickeltetracyanid ausgegangen werden. Für das einwandfreie Gelingen einer Silber- bzw. Halogentitration war es unbedingt nötig, ein Salz in genau stöchiometrischer Zusammensetzung zu besitzen. Das gemäß der später mitgeteilten Darstellungsvorschrift hergestellte Salz enthält geringe Mengen von Kaliumsulfat und Carbonat, was auf die Bestimmung aber ohne Einfluß ist. Das Verhältnis Ni:CN ist exakt 1:4 und nur dieser Punkt ist für die Brauchbarkeit entscheidend. Eine ammoniakalische Auflösung des Salzes ergibt nach Beifügen von etwas Murexid mit einer Spur Silbersalz sofort reine Gelbfärbung und schlägt mit einer Spur Cyanionen nach Blauviolett um.

Analysen an Silber-, Chlor- und Bromlösungen bekannten Gehaltes ergaben gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten. Die Herstellung der bei den Versuchen gebrauchten Lösungen und Reagenzien sowie die Arbeitsmethodik sind nachstehend beschrieben.

Lösungen und Reagenzien.

0,100 m Komplexonlösung: 37,22 g Dinatrium-äthylendiamintetracetat-dihydrat. p.a. (Komplexon III der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz; Dinatriumversenat der Fa. Bersworth Chem. Co., Framingham, Mass., USA) werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

Indicator: Murexid wird mit Natriumchlorid p.a. im Verhältnis 1:100 zu einem staubfeinen Pulver innigst verrieben. Es ist gerade soviel Indicator zuzusetzen, daß der Farbumschlag deutlich zu erkennen ist. Bei zu viel Indicator schleppt der Umschlag ein wenig.

Ammoniak p.a. 1:1.

Kaliumnickeltetracyanid fest. Herstellung: 20 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Unter gutem Rühren trägt man nach und nach 20 g KCN ein. Es bildet sich eine honiggelbe Flüssigkeit, die einen weißen Bodensatz enthält (Kaliumsulfat). Nun fügt man 100 ml Alkohol zu und saugt von dem nahezu vollständig ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab. Das Filtrat wird bei mäßiger Temperatur bis nahe zur Trockene eingedampft. Wenn der unter Rühren entstandene Kristallbrei schon ziemlich steif geworden ist, setzt man 50 ml Alkohol zu, läßt erkalten, saugt scharf ab und wäscht mit 2mal 3 ml Alkohol nach. Die Kristalle (kleine Nadeln) werden an einem staubfreien Ort in dünner Schicht ausgebreitet einige Tage getrocknet. Nach dieser Zeit sind auch die letzten Reste überschüssiges Cyanid in Carbonat übergeführt und das Salz wird gut verschlossen aufbewahrt.

Arbeitsvorschrift. Der nach üblicher Art gefällte und gewaschene Halogensilberniederschlag wird samt Papierfilter in einem Titrierkolben, oder besser noch wegen der nachträglich nötigen starken Verdünnung in einem geräumigen Becherglas mit Ammoniak 1 : 1 und einer Spatelspitze voll Kaliumnickeltetracyanid behandelt. Bei Jodsilber ist leichtes Erwärmen nötig. In Anwesenheit des Cyankomplexes gehen auch Niederschläge, die unter Lichteinwirkung dunkel geworden sind, glatt in Lösung. Nun setzt man Indicator zu und verdünnt so weit, daß die Lösung einer ungefähren Silberkonzentration von 0,001 m entspricht. Man kann den Niederschlag auch auf einem Frittenfilter sammeln und davon ablösen. Es ist aber immer darauf zu achten, daß man die Umsetzung in möglichst konzentrierter Lösung vornimmt, andernfalls es bei höheren Gehalten an Silber bzw. Halogen zu einer Trübung der Lösung kommt, die dann gegen Ende der Titration nur sehr langsam verschwindet. Wird das Lösen des Niederschlags bei hoher Reagenskonzentration durchgeführt und erst danach verdünnt, tritt nie eine Trübung auf. Die klare gelbe Lösung wird nun unter gutem Rühren langsam mit Komplexonlösung, am besten aus einer Halbmikrobürette, bis zum Umschlag nach Violett titriert, wobei man gegen Ende mit Tropfenbrüchen arbeitet.

1 ml 0,100 m Komplexonlösung entspricht 21,58 mg Silber, 7,09 mg Chlor oder 15,98 mg Brom.

Über die Resultate, die mit diesem Verfahren erzielt wurden, informieren die Tab. 1—3.

Tabelle 1. *Bestimmung des Silber-Ions mit Äthylendiamintetraessigsäure.*

Ag^+ mg geg.	Ag^+ mg gef.	Δ mg	Δ %	ml 0,1 m Komplexonlösung		
				ber.	gef.	Δ ml
7,37	7,57	+ 0,2	+ 2,7	0,34	0,35	+ 0,01
13,7	13,4	— 0,2	1.4	0,64	0,63	— 0,01
16,5	16,5	± 0,0	± 0,0	0,77	0,77	± 0,00
28,9	28,7	— 0,2	— 0,7	1,34	1,33	— 0,01
32,2	32,2	± 0,0	± 0,0	1,49	1,49	± 0,00
52,7	52,5	— 0,2	— 0,4	2,45	2,44	— 0,01
79,9	79,6	— 0,3	— 0,4	3,71	3,69	— 0,02
143,7	143,3	— 0,4	— 0,2	6,67	6,65	— 0,02
250,0	250,2	+ 0,2	+ 0,1	11,60	11,61	+ 0,01

Tabelle 2. *Bestimmung des Chlor-Ions mit Äthylendiamintetraessigsäure.*

Cl^- mg geg.	Cl^- mg gef.	Δ mg	Δ %	ml 0,1 m Komplexonlösung		
				ber.	gef.	Δ ml
7,40	7,32	— 0,08	— 1,1	1,04	1,03	— 0,01
19,2	19,4	+ 0,2	+ 1,0	2,71	2,73	+ 0,02
36,3	36,2	— 0,1	— 0,2	5,12	5,11	— 0,01
75,3	75,2	— 0,1	— 0,1	10,60	10,58	— 0,02
161,5	161,0	— 0,5	— 0,3	22,80	22,73	— 0,07

Das Verfahren ist auch bei Silber- und Halogenmengen in der Größenordnung weniger Zehntelmilligramme sowie in Gammabereichen anwendbar. Die für den Mikromaßstab geeignete Modifikation ist in einer weiteren Arbeit an anderem Ort beschrieben[3].

Tabelle 3. *Bestimmung des Brom-Ions mit Äthylendiamintetraessigsäure.*

Br^- mg geg.	Br^- mg gef.	Δ mg	Δ %	ml 0,1 m Komplexonlösung		
				ber.	gef.	Δ ml
5,60	5,76	+ 0,16	— 2,9	0,35	0,36	+ 0,01
25,6	25,6	± 0,0	± 0,0	1,61	1,61	± 0,00
84,0	84,2	+ 0,2	+ 0,2	5,26	5,27	+ 0,01
129,7	129,2	— 0,5	— 0,4	8,08	8,06	— 0,02
160,5	161,5	+ 1,0	+ 0,6	10,05	10,11	+ 0,06

Der Firma Bersworth Chem. Co., Framingham, Mass., USA, danken wir für die Überlassung von Dinatriumversenat.

Zusammenfassung.

Silbersalze reagieren mit ammoniakalischer Kaliumnickeltetracyanidlösung, wobei eine dem Silber äquivalente Menge an Nickel in Freiheit gesetzt wird. Dieses Nickel läßt sich mit Komplexonlösung gegen Murexid sehr genau titrieren. Über eine Halogensilberfällung können dergestalt auch Chlor, Brom und Jod indirekt erfaßt werden.

Literatur.

[1] Huditz, F., u. H. Flaschka: Diese Z. **136**, 185 (1952) — [2] Schwarzenbach, G.: Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen (Schweiz). — [3] Flaschka, H.: Mikrochemie (im Druck).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Farben- und Lackwerke, Graz-Gösting.

Über Sulfidfällungen mittels Thioacetamid und deren Beeinflussung durch Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon).

Von

H. Flaschka.

(Eingegangen am 10. September 1952.)

In einer Reihe von Arbeiten haben Flaschka und Jakobljevich[1] über die quantitative Abscheidung einiger Metallsulfide mittels Thioacetamid berichtet. Die seinerzeitigen Untersuchungen erstreckten sich auf die Metalle: Antimon[2], Wismut[3], Molybdän[4], Kupfer[5], Arsen[6], Cadmium[7], Blei[8], Zinn[9] und Quecksilber[10]. Daß sich Thioacetamid besonders gut in der Mikroanalyse verwenden läßt, konnte Flaschka[11] zeigen. Über die Vorteile, die das Arbeiten mit Thioacetamid gegenüber

der klassischen Methode mit gasförmigem Schwefelwasserstoff hat, wurde eingehend diskutiert. Als besonders angenehm wurde empfunden, daß man apparativ unbeschwert arbeiten kann, da kein Gerät zur Gasentwicklung nötig ist. Das lästige Entfernen der oft hartnäckig am Einleitrohr haftenden Niederschlagreste fällt weg und mit einer Geruchsbelästigung ist kaum zu rechnen. Durch die während der Fällung einsetzende Hydrolyse des Thioacetamids wird der Schwefelwasserstoff erst nach und nach entwickelt, und zwar im System selbst, was eine allmähliche Ausbildung des Sulfidniederschlages bewirkt. Hierdurch entstehen Niederschläge, die sehr grobpulvrig sind und sich durch leichte Filtrierbarkeit auszeichnen. Dieser letztere Umstand ließ es angebracht erscheinen, die Verwendung von Thioacetamid auch bei der Fällung der Sulfide der Ammonsulfidgruppe näher zu erforschen. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird hier berichtet. Darüber hinaus sind auch die erweiterten Untersuchungen an den oben genannten und einigen weiteren Ionen zusammenfassend niedergelegt.

Kombiniert man Thioacetamid mit der von Schwarzenbach u. Mitarb.[12, 13] in die analytische Praxis eingeführten Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon), dann ergeben sich sowohl für das qualitative als auch für das quantitative Arbeiten viele neue Möglichkeiten. Zahlreiche mehrwertige Kationen lassen sich mit Komplexon titrieren. Man kann also Trennungen über eine Sulfidfällung bewerkstelligen, den Niederschlag auflösen und das Metall mit Komplexon titrieren. Man bedarf da einerseits für viele Metalle nur ein und derselben Maßlösung, die titerkonstant ist und überaus scharfe Umschläge ergibt, und kann andererseits auf die reichlichen Erfahrungen zurückgreifen, die bezüglich der Sulfidfällungen vorliegen. Hinzu kommt, daß die Trennschärfe bei Thioacetamid vielfach größer ist als bei Schwefelwasserstoff, da die immer gröberen Niederschläge bei der geringeren Konzentration an freien Sulfidionen weniger zu Nachfällungen neigen.

Komplexon ist aber auch ein hervorragendes Maskierungsmittel. Es bildet mit einer Reihe von Metallen lösliche Komplexe von solcher Stärke, daß (allerdings nur im alkalischen bis höchstens ganz schwach saurem Medium) eine Sulfidfällung unterbleibt. Von diesem Umstand hat bereits Přibil[14] unter Verwendung von Schwefelwasserstoff Gebrauch gemacht und einige völlig neue Trennungen beschrieben. Durch Zugabe von Calciumionen läßt sich eine Verschiebung des Komplexgleichgewichtes erzwingen, worauf Sulfidfällung eintritt.

In der nachstehenden Übersicht ist das Verhalten aller bisher untersuchten Ionen zusammengestellt. Die Übersicht enthält nunmehr die Experimente an allen häufiger vorkommenden Ionen. Versuche an Edelmetallen konnten leider nicht durchgeführt werden, da uns solche nicht zur Verfügung standen. Über die Verwendung von Thioacetamid zur

Fällung einiger seltenerer Metalle (Gallium, Germanium) wird demnächst von anderer Seite berichtet werden. Auch hier hat sich Thioacetamid dem Schwefelwasserstoff überlegen gezeigt[15].

Silber. Aus neutraler und ammoniakalischer Lösung fällt bereits in der Kälte sofort schwarzes Sulfid. In schwach salpetersaurer Lösung erscheint erst eine milchige Trübung von oxydiertem Schwefel, und dann scheidet sich das Sulfid ab. In schwefelsaurer Lösung tritt die Fällung beim Erwärmen ein. Als einwertiges Metall-Ion wird Silber durch Komplexon nicht maskiert.

Thallium(I). In neutraler und essigsaurer Lösung in der Kälte keine Reaktion. Beim Kochen auch über eine Zeit von 5—10 min nur eine rötliche Trübung. Aus ammoniakalischer Lösung bereits in der Kälte sofortige Fällung. Durch Komplexon keine Maskierung.

Thallium(III). Versetzt man eine schwachsaure, thioacetamidhaltige Lösung von Thallium(III)-salz in der Kälte mit Ammoniak, so fällt sofort Thallium(I)-sulfid. Thallium(III)-Ionen bilden einen Komplexonkomplex[16], der auch bei langem Kochen gegen Sulfid beständig ist. Calcium-Ionen verdrängen das Thallium und bewirken in ammoniakalischer Lösung sofortige Sulfidabscheidung.

Quecksilber. Aus neutraler, salz-, salpeter-, schwefel- sowie essigsaurer Lösung fällt bei höheren Quecksilbersalzkonzentrationen ein weißer Niederschlag. Dieser zersetzt sich beim Erwärmen oder bei Steigerung der Säurekonzentration zu Sulfid. Auf Zusatz von Thioacetamid zu einer ammoniakalischen oder natronalkalischen, komplexonhaltigen Quecksilberlösung fällt schon in der Kälte das Sulfid quantitativ. Die Angaben gelten für Quecksilber (II)-Ionen. Quecksilber (I) ist für Sulfidfällungen ungeeignet.

Kupfer. In neutraler Kupfersalzlösung entsteht auf Zugabe von Thioacetamid eine schwachgelbe Fällung. Beim Kochen geht die Farbe über Rötlichbraun in ein schmutziges Grün über. Nach längerem Kochen wird der Niederschlag grünschwarz. Durch Zusatz von Säure läßt sich die Zersetzung der gelblichen Anlagerungsverbindung [1, 17]beschleunigen. Aus saurer Lösung fällt die Verbindung ebenfalls und geht dann je nach Säuregehalt langsamer oder schneller in das Sulfid über. Die Zersetzung wird durch Steigerung der Säurekonzentration, Erwärmen und Überschuß an Thioacetamid beschleunigt. Aus ammoniakalischer Lösung wird Kupfer sofort gefällt. Komplexonzusatz in ammoniakalischer Lösung verzögert die Sulfidfällung. Sie ist erst nach längerem Kochen quantitativ. In natronalkalischer Lösung erscheint schon in der Kälte eine braune Fällung. Nach Zugabe von Calcium-Ion zu einer ammoniakalischen, komplexonhaltigen Lösung fällt Thioacetamid das Kupfersulfid sofort. Cyan-Ion maskiert vollständig.

Wismut. Aus saurer Lösung wird braunes Sulfid bereits in der Kälte, rascher jedoch beim Erwärmen gefällt. Auch aus tartrat- oder komplexonhaltiger ammoniakalischer Lösung erfolgt schon in der Kälte langsame Abscheidung von Wismutsulfid.

Cadmium. Aus salz- und schwefelsaurer Lösung fällt beim Kochen alles Cadmium als gelbes bis rotoranges Sulfid. An Salzsäure darf die Lösung höchstens 1 n sein, während für Schwefelsäure bis 6 n zulässig ist. In essigsaurer Lösung ist auch bei sehr langem Kochen nur schwer vollständige Abscheidung zu erzielen. In neutraler Lösung tritt auch bei sehr lange andauerndem Erhitzen nur eine mehr oder weniger starke gelbe Trübung auf. In Gegenwart von Cyan ist nach einigem Erwärmen die Abscheidung vollständig. Steigender Komplexonzusatz verzögert in ammoniakalischer Lösung die Fällung mehr und mehr. Bei sehr großem Überschuß ist die Lösung auch noch nach einer Kochdauer von über 20 min vollkommen klar. Durch Calcium-Ionen läßt sich aber eine sofortige Abscheidung erzwingen. Aus

natronalkalischer Komplexonlösung fällt das Sulfid in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen.

Blei. In neutraler oder schwach mineral- oder essigsaurer Lösung fällt beim Kochen langsam sehr grobpulvriges Sulfid. Eine saure, mit Thioacetamid versetzte Bleilösung gibt bei Zusatz von Ammoniak sofortige Reaktion. Steigende Mengen von Komplexon bewirken in ammoniakalischer Lösung zunehmende Verzögerung des Ausfallens. In natronalkalischer Lösung tritt auch in Anwesenheit von Komplexon bereits in der Kälte langsame Sulfidfällung ein. Beim Erwärmen fällt das Sulfid sofort.

Arsen. Beide Wertigkeitsstufen des Arsens werden aus salzsaurer Lösung bereits in der Kälte gefällt. In essigsaurer Lösung ist die Abscheidung auch nach Erwärmen nicht ganz vollständig. Kochen einer ammoniakalischen Arsenitlösung bringt keine oder nur teilweise Überführung in das Sulfosalz. Dies zeigt folgender Versuch. Versetzt man eine aufgekochte Lösung, die Ammoniak, Arsen und Thioacetamid enthält, nach dem Abkühlen mit Essigsäure im Überschuß, so entsteht nur eine geringfügige gelbe Trübung. Geht man jedoch von einer gleichen Arsenmenge aus, die in salzsaurer Lösung als Sulfid gefällt wurde, und bringt dieses anschließend mit Ammoniak in Lösung, so entsteht nunmehr auf Zugabe von überschüssiger Essigsäure ein Niederschlag, der alles Arsen als Sulfid enthält.

Antimon. Antimon (III) und Antimon (V) verhalten sich ebenso wie Arsen.

Zinn (II). Aus ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung fällt beim Kochen langsam braunes Sulfid. Die Fällung wird durch Komplexon verhindert. Die Maskierung ist durch Calcium-Ion wieder aufzuheben. Aus alkalischer Stannitlösung fällt schon in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, ein fast schwarzer Niederschlag.

Zinn (IV). In schwach salzsaurer (höchstens 1 n) Lösung ist auch nach langem Erwärmen die Fällung unvollständig. In ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung fällt erst beim Erwärmen ein gelber Niederschlag. Der Komplexonkomplex des vierwertigen Zinns ist so schwach, daß nicht einmal Maskierung gegen Hydroxyl-Ionen erfolgt.

Molybdän. Quantitative Fällung aus saurer Lösung tritt nur in der Druckflasche ein. Ohne Druck ist die Abscheidung unvollständig und zum Teil von Reduktion begleitet. In ammoniakalischer Lösung tritt an Stelle der sonst durch das Sulfosalz bewirkten Rotfärbung, wie sie nach Einleiten von Schwefelwasserstoff zu beobachten ist, nur eine Gelbfärbung auf. Beim Ansäuern, das sehr langsam unter tropfenweisem Zusatz vorgenommen werden muß, wird die Flüssigkeit mehr und mehr rot, bis bei genügend tiefem p_H alles Molybdän als Sulfid fällt. Komplexon maskiert nicht.

Zink. In neutraler, schwach mineralsaurer oder essigsaurer Lösung entsteht auch in der Siedehitze nur eine schwache Trübung. Aus warmer ammoniakalischer Lösung scheidet sich alles Zink quantitativ ab. Der Niederschlag ist aber schleimig und läßt sich nicht filtrieren. Läßt man hingegen die Lösung in der Kälte $^1/_2$—$^3/_4$ Std. stehen und erwärmt nur gegen Ende ganz kurz, dann wird der Niederschlag durch Weißband- oder manchmal sogar durch Schwarzbandfilter zurückgehalten. Ähnlich ist das Verhalten in natronalkalischer Lösung, nur tritt dort die Abscheidung schneller ein; auch ist der Niederschlag wesentlich schlechter filtrierbar. Komplexon maskiert in ammoniakalischer Lösung. Überschüssiges Calcium-Ion bewirkt Sulfidfällung.

Eisen. Versetzt man eine saure Lösung von Eisen(III)-salz mit Thioacetamid, so erfolgt schon in der Kälte allmähliche Reduktion unter Abscheidung von Schwefel. Der Vorgang wird durch Erwärmen beschleunigt. Auf Zusatz von Ammoniak fällt sofort schwarzes Sulfid. Aus ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung

fällt beim Erwärmen grobpulvriges Sulfid, das bereits durch Schwarzbandfilter zurückgehalten wird. Gibt man zu einer ammoniakalischen, Komplexon enthaltenden Lösung eines Eisen(III)-salzes, die durch das Eisenkomplexon blutrot gefärbt ist, Thioacetamid und erwärmt, so tritt durch Reduktion Entfärbung ein, wobei sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Dieser löst sich dann wieder. Die Sulfidfällung unterbleibt. Auf Zugabe von Calcium-Ion fällt alles Eisen als Sulfid.

Kobalt. Neutrale Lösungen von Kobaltsalzen zeigen in Gegenwart von Thioacetamid auch bei ½stündigem Kochen keine Veränderung. Eine Lösung, die Kobalt, Ammoniumchlorid, Ammoniak und Thioacetamid enthält, beginnt sich in der Kälte nach etwa 20 min (die Zeit hängt von den Konzentrationsverhältnissen ab) zu verfärben. Sodann erfolgt die Sulfidabscheidung mit steigender Geschwindigkeit. Rascher fällt das Sulfid beim Erwärmen. Der Niederschlag ist grobpulvrig und läßt sich auf Schwarzbandfilter filtrieren. Die Neigung des Kobalsulfides, in kolloidaler Form anzufallen oder beim Waschen zu peptisieren, wie es bei der Fällung mit Ammoniumsulfid der Fall ist, fehlt hier völlig. Komplexonzusatz hindert die Fällung, doch läßt sich die Maskierung durch Calcium beheben.

Kobalt(III)-Komplexon wird durch Thioacetamid reduziert.

Nickel. Erst bei einer Kochzeit von 20 min zeigt sich in neutraler Lösung eine Dunkelfärbung. Aus kalter ammoniakalischer Lösung fällt Nickelsulfid bei Zugabe von Thioacetamid erst nach einer längeren Inkubationszeit. Langsames Erwärmen beschleunigt die Fällung und führt zu einem Niederschlag, der sehr grob pulvrig ist. Er ist leicht zu filtrieren und peptisiert beim Waschen nicht. Komplexon maskiert. Zugabe von Calcium bewirkt Sulfidabscheidung.

Mangan. Eine neutrale Manganlösung, die mit Thioacetamid versetzt wurde, ergibt auch nach ½stündigem Kochen keine Reaktion. In ammoniakalischer, ammoniumchloridhaltiger Lösung bewirkt Zusatz von Thioacetamid nach 10 bis 20 min eine Trübung, worauf mit zunehmender Geschwindigkeit fleischfarbenes Sulfid zur Abscheidung gelangt. Erwärmen beschleunigt sehr. Der Niederschlag ist sehr gut filtrierbar. Die durch Komplexon bewirkte Maskierung läßt sich auch hier durch Calcium aufheben.

Selen. Saure Selenitlösungen reagieren auf Zugabe von Thioacetamid bereits in der Kälte sofort unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages von Selen und Schwefel.

Vanadin. Saure Lösungen werden unter Schwefelabscheidung zu blauem Vanadylsalz reduziert. In ammoniakalischer Lösung tritt auch beim Kochen keine Farbänderung unter Bildung eines Sulfosalzes ein. Beim Ansäuern entsteht nicht Vanadinsulfid, sondern eine blaue Vanadylsalzlösung, die durch Schwefel getrübt ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Wenngleich im allgemeinen für den praktischen Gebrauch des Analytikers reaktionskinetische Betrachtungen bedeutungslos sind, soll doch kurz versucht werden, auf Grund der oben niedergelegten Ergebnisse ein Bild vom Fällungsmechanismus zu geben. Um in allen Belangen eindeutige Aussagen machen zu können, wäre noch eine große Zahl spezieller Untersuchungen und Messungen erforderlich, so daß manche Einzelheiten in den nachstehenden Ausführungen mit allen Vorbehalten aufgenommen werden mögen.

In neutraler Lösung ist Thioacetamid praktisch unbegrenzt beständig. Lösungen in weißen, halbgefüllten Flaschen blieben auch im Lichte über

Monate hinaus unverändert und gebrauchsfähig. Höchstens in den ersten Tagen setzt sich eine minimale Trübung ab. Ein Geruch von Schwefelwasserstoff ist über der Lösung nicht wahrzunehmen. Die Hydrolyse des Thioacetamids zu Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff findet offenbar nur in saurer Lösung hinreichend rasch und weitgehend statt. Dafür spricht die Tatsache, daß jene Sulfide, die aus stark sauren Lösungen gefällt werden können, sofort und schon in der Kälte abgeschieden werden. Je niedriger der Säuregehalt für die Fällung vorgeschrieben ist, desto größer muß der Überschuß an Thioacetamid sein, um die Fällung zu erzwingen bzw. quantitativ zu gestalten. Läßt sich z. B. Arsen mit der theoretischen Menge an Thioacetamid vollkommen abscheiden[1, 6], so ist bei Blei[1, 8] und Cadmium[1, 7] ein 3—5facher Überschuß an Fällungsmittel anzuwenden. Zinn läßt sich auch mit mehr als der 10fachen theoretischen Menge nicht quantitativ fällen. Erst auf Zugabe von etwas Quecksilbersalzlösung fallen auch jene wenigen Zehntel Milligramme, die sonst immer noch im Filtrat nachzuweisen sind[1, 2]. (Über die durch Quecksilber bewirkte Induzierung der Zinnfällung vgl. Flaschka und Jakobljevich[9].) Zink schließlich ist im sauren Gebiete überhaupt nicht vollständig abzuscheiden.

Kupfer und Quecksilber, die auch in neutraler Lösung gefällt werden können hier nicht als Gegenbeweis angeführt werden, da sie ja primär nicht als Sulfide, sondern als schwer lösliche Anlagerungsverbindungen[1] ausfallen.

Einzig Silber könnte angeführt werden. Nun ist es aber so, daß nicht nur das Hydrolysegleichgewicht allein maßgebend ist, sondern auch das Löslichkeitsprodukt eine Rolle spielt. Allerdings darf man für die vorliegende Betrachtung nicht das für gealterte Niederschläge geltende Löslichkeitsprodukt aus Tabellenwerken verwenden, sondern muß ein Löslichkeitsprodukt „in statu nascendi" in Rechnung stellen. Für ein solches sprechen auch die Befunde, daß z. B. Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Lösung in der Kälte erst nach einer gewissen Inkubationszeit zu fallen beginnen. Hat die Abscheidung aber erst einmal begonnen, dann steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch. Ob man eine katalytische Wirkung des einmal gebildeten Sulfides auf die Zersetzung des Thioacetamides annehmen kann, bleibe dahingestellt. Nach den Befunden beim System Zinn-Quecksilber, wo nach Zugabe von Quecksilbersalz schlagartig in der Lösung Gasentwicklung und leichter Schwefelwasserstoffgeruch auftreten, wäre solch eine Deutung nicht von der Hand zu weisen[1, 9].

In alkalischer Lösung ist die Löslichkeit aller Sulfide wesentlich herabgesetzt, so daß hier je nach Metall und Temperatur rascher oder langsamer immer eine Fällung eintritt. Ausgenommen davon sind natürlich Arsen, Antimon, Molybdän usw. Der Anteil an freiem Sulfid ist jedoch

zu gering, um eine Bildung von Sulfosalz zu bewirken. Erst beim Zutropfen von Säure zu einer Molybdänlösung entsteht an der Einfallsstelle des Tropfens Übersäuerung und damit freier Schwefelwasserstoff. Beim Umrühren wird dieser Teilbereich dann wieder alkalisch und man kann die Bildung von Sulfosalz an Hand der zunehmenden Rotfärbung verfolgen.

Für die Praxis ist auf Grund dieser Überlegungen der Schluß wesentlich, daß man beim Arbeiten mit Thioacetamid kaum mit der Anwesenheit von Polysulfid zu rechnen haben wird.

Für die Anwendung der Thioacetamidfällung ist es wesentlich, daß die Entwicklung des Schwefelwasserstoffes *im* System und hier nur allmählich erfolgt. Dies ist, obwohl sonst hinsichtlich der Fällungsbedingungen (wie p_H, zulässiger Säuregehalt, Fremdionen usw.) zwischen dem Arbeiten mit Thioacetamid und Schwefelwasserstoff nur geringfügige Unterschiede bestehen, von höchster Bedeutung. Die Niederschläge, die auf diese Art erzeugt werden, sind nämlich von besonderer Beschaffenheit. Sie sind durchweg sehr grobpulvrig, überaus leicht zu filtrieren und zeigen keine Neigung beim Waschen zu peptisieren. Die bei der Abscheidung von Nickel und Kobalt mit Ammoniumsulfid sonst so gefürchtete Filtration bereitet hier keinerlei Schwierigkeit. Dies ist der große Vorteil des Thioacetamids, welches man ja sonst leicht durch z. B. Natriumsulfid ersetzen könnte.

Die kompakte Beschaffenheit der Niederschläge wird auch für Trennungen von Wichtigkeit sein. Die verringerte Oberfläche wird sicherlich weniger Möglichkeiten zur Adsorption anderer Lösungsbestandteile bieten, als es bei den sonstigen oft schleimigen und voluminösen Niederschlägen der Fall ist. Die in der thioacetamidhaltigen Lösung vorhandene wesentlich geringere Konzentration an freiem Schwefelwasserstoff muß bewirken, daß Nachfällungen, wie sie besonders von Kolthoff u. Mitarb.[18] eingehend studiert wurden, bei Trennungen weniger störend auftreten. Endgültige Aussagen bezüglich dieses und auch noch vieler anderer Probleme können aber erst gemacht werden, wenn die vorliegenden, vorwiegend qualitativen Untersuchungen durch solche quantitativer Natur ergänzt worden sind.

Auch der beim Fällungsbeginn zwischen den verschiedenen Metallen bestehende Zeitunterschied kann analytisch verwertet werden. Versetzt man z. B. eine ammoniakalische Lösung von Zink, die etwas Blei enthält, mit Thioacetamid, so tritt sofort eine durch Bildung von Bleisulfid bewirkte Verfärbung auf. Diese läßt sich sehr gut und auch hinreichend lange beobachten, da eine Überdeckung durch ausfallendes Zinksulfid erst sehr viel später einsetzt. So läßt sich der von Hahn[19] geschaffene Bleinachweis in Zinkoxyden unter Ersatz von Schwefelwasserstoffwasser durch Thioacetamidlösung wesentlich einfacher und ohne jegliche Geruchsbelästigung durchführen. (Nahezu alle Arbeiten mit Thioacetamid

können am offenen Laborplatz durchgeführt werden.) Fälle, in denen man auf ähnliche Art möglicherweise Nachweise ausführen kann, lassen sich aus der obigen Übersicht ablesen.

Daß sich aus komplexonhaltiger, ammoniakalischer Lösung die maskierten Metalle nach Zusatz von überschüssigem Calcium als Sulfide fällen lassen, ist sehr wichtig. Man hat hiermit eine einfache Möglichkeit in der Hand, die Maskierung aufzuheben und alle Metalle, die ja sonst keiner Reaktion mehr zugänglich sind, nach Auflösen der Sulfide wieder komplexonfrei zu erhalten. Andernfalls müßte man durch Verglühen oder nasse Verbrennung das Maskierungsmittel zerstören, was sehr umständlich ist.

Die durchweg festgestellte Fällbarkeit nach Calciumzugabe steht nicht in Widerspruch mit den Befunden von Přibil[14], der selektive Abscheidung erzielte, indem er eine dem anwesenden Komplexon genau äquivalente Menge an Calciumion zugab. Unsere Untersuchungen wurden mit einem Überschuß an Calcium gemacht. Daß Přibil Schwefelwasserstoff verwendete, ist in diesem Zusammenhange belanglos, da Thioacetamid vollkommen gleich reagiert.

Über die schon aufgezeigten Vorteile des Thioacetamids hinaus werden sich sicherlich viele neue Möglichkeiten zur Lösung analytischer Probleme aus der Kombination mit Komplexon sowohl als Titrations- als auch als Maskierungsmittel eröffnen. Besonders günstige Verhältnisse werden dann vorliegen, wenn man z. B. in einer Lösung die Summe zweier Bestandteile titrieren kann und anschließend den einen ausfällt, während der andere maskiert bleibt.

Soweit sich nach den bisherigen Untersuchungen das Gebiet überblicken läßt, besitzt Thioacetamid nur einen, allerdings schwerwiegenden Nachteil. Es ist dies die Unmöglichkeit, Zink aus saurer Lösung zur Abscheidung zu bringen. Hierdurch wird man der für viele Analysen nötigen Trennung des Zinks von anderen Bestandteilen der Ammoniumsulfidgruppe und Erdalkalien verlustig.

Der Firma *Heyl & Co*, Hildesheim, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung einer reichlichen Probemenge reinsten Thioacetamides gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird über die Möglichkeit von Sulfidfällungen mittels Thioacetamid in saurer, neutraler und alkalischer Lösung berichtet. Untersuchungen wurden durchgeführt bei: Ag, Tl, Hg, Cu, Bi, Cd, Pb, As, Sb, Sn, Mo, V, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Se. Der Einfluß von Komplexon wird studiert. Fällungsmechanismus und Anwendungsmöglichkeiten der Reaktionen werden diskutiert.

Literatur.

[1] Jakobljevich, H.: Diss. Universität Graz 1950. — [2] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 247 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [3] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 351 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [4] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 356 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [5] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 482 (1950); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [6] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 486 (1950); vgl. diese Z. **134**, 36 (1951). — [7] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 602 (1950); vgl. diese Z. **134**, 36 (1951). — [8] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **4**, 606 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951). — [9] Flaschka H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **5**, 60 (1951); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951). — [10] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: Anal. Chim. Acta **5**, 152 (1951); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951). — [11] Flaschka, H.: Diese Z. **133**, 103 (1951). — [12] Schwarzenbach, G.: Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen (Schweiz). — [13] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia **2**, 56 (1948). — [14] Přibil, R.: Coll. Trav. Chim. Tchéc. **16**, 86 (1951); vgl. diese Z. **135**, 359 (1952). — [15] Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. F. Hecht, Wien. — [16] Flaschka, H.: Mikrochemie (im Druck). — [17] Kurnakow, N.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, Ref. 46 (1894). — [18] Kolthoff, I. M., und F. S. Griffith: J. phys. Chem. **42**, 531, 541 (1938), dort weitere Literatur; vgl. diese Z. **118**, 113 (1939/40). — [19] Hahn, F. L.: Anal. Chim. Acta **4**, 453 (1950); vgl. diese Z. **134**, 152 (1951/52).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Mit der Verwendbarkeit polychromatischer Röntgenstrahlung in der analytischen Chemie beschäftigten sich H. A. Liebhafsky und P. D. Zemany[1]. Während bei monochromatischer Röntgenstrahlung ein linearer Zusammenhang zwischen dem Massenabsorptionskoeffizienten und der Zusammensetzung von Gemischen besteht, ist dies bei polychromatischer Strahlung, wie Untersuchungen am System Zirkon-Hafnium gezeigt haben, nicht der Fall. In der Nähe von Absorptionskanten wirkt sich dieser Effekt naturgemäß besonders stark aus. Darüberhinaus ändert sich die effektive Wellenlänge eines polychromatischen Röntgenstrahls kontinuierlich beim Durchdringen der absorbierenden Schichten. Die Verf. zeigen an mehreren Beispielen die durch diesen Effekt verursachten Abweichungen von einem linearen Absorptionsgesetz. Unter bestimmten Voraussetzungen läßt sich zwar eine effektive Wellenlänge für die Absorptionsmessungen bestimmen, doch erfordert dies langwierige Eichungen, so daß vor der Verwendung polychromatischer Röntgenstrahlung für analytische Zwecke gewarnt werden muß. J. van Calker.

Papierchromatographie. Um gewisse Unzuträglichkeiten[2] beim *Zuckernachweis mit Silbernitrat* zu vermeiden, verfahren W. E. Trevelyan, D. P. Procter und

[1] Analytic. Chemistry **23**, 970 (1951). General Electric Co., Schenectady, N. Y.

[2] Hierzu vgl. S. M. Partridge, Nature **164**, 443 (1949).

J. S. Harrison[1] nach der folgenden modifizierten Methode: Die Reagenslösung, deren sie sich bedienen, wird aus 0,1 ml gesättigter wäßriger Silbernitratlösung durch Hinzufügen von 20 ml Aceton und darauf — unter Schütteln — von soviel Tropfen Wasser hergestellt, als gerade erforderlich sind, durch Aceton ausgefälltes Silber wieder in Lösung zu bringen. Das entwickelte und getrocknete Zuckerchromatogramm wird schnell durch die Reagenslösung hindurchgezogen, wieder getrocknet und sodann mit 0,5 n wäßrig-alkoholischer Natronlauge besprüht. Die letztere ist aus *gesättigter wäßriger* Lauge durch entsprechendes Verdünnen mit Äthanol herzustellen. Reduzierende Zucker liefern bei Zimmertemperatur tiefschwarze Flecken auf braunem Grund; nach offenbar beendeter Reaktion wird das überschüssige Silberoxyd durch kürzeres (minutenlanges) Baden des Streifens in 6 n Ammoniak und mindestens einstündiges Wässern entfernt, worauf im Heizschrank getrocknet wird. Die nunmehr dunkelbraune bis schwarze Färbung der Flecken (auf weißem Grund) kann durch kurzes Begasen mit Schwefelwasserstoff nach pechschwarz vertieft werden. Ein gewisser Nachteil des Verfahrens ist in dem, wenn auch schwächeren, Mitreagieren anderer Stoffe als der gesuchten reduzierenden Zucker (z. B. Glycerin, Trehalose) gegeben. — Das gleiche Prinzip — Baden in nichtwäßriger, leicht verdunstbarer Reagenslösung, Trocknen und Nachsprühen mit der oben beschriebenen wäßrig-alkoholischen Lauge — wird für den Zuckernachweis mit Triphenyltetrazoliumchlorid empfohlen, wobei dieses Reagens in 0,5%iger Chloroformlösung anzuwenden ist. R. Klockmann.

Sven Gardell[2] hat eine *colorimetrische Methode zur Bestimmung von Monosacchariden* in organischen Lösungsmitteln ausgearbeitet, die für die Verteilungschromatographie verwendet werden kann. Sie beruht auf einer Farbreaktion, die die Aldopentosen und Aldohexosen mit Anilintrichloracetat geben. Die Einzelheiten des Verfahrens und die Beschreibung der dazu nötigen Apparatur mögen im Original nachgelesen werden. Die Methode eignet sich für die Bestimmung von Aldopentosen, Methylpentosen und Aldohexosen in Konzentrationen zwischen 10 und 300 μg/ml. H. Sperlich.

Honig und Nektarsäfte werden von K. Täufel und R. Reiss[3] unter Zuhilfenahme der *Papierchromatographie* (Filterpapierstreifen Schleicher und Schüll 597) nach der eindimensionalen absteigenden Technik untersucht. Nach 24stündiger Laufzeit werden die Chromatogramme zur Kenntlichmachung der reduzierenden Zucker mit Anilinphthalat (0,936 g Phthalsäure + 1,66 g Anilin in 100 ml wassergesättigtem Butanol) oder zur Bestimmung der nichtreduzierenden Zucker mit Resorcin-Trichloressigsäure (10 ml einer 1%igen alkoholischen Lösung von Resorcin + 90 ml einer 40%igen wäßrigen Lösung von Trichloressigsäure) entwickelt.

Die Untersuchungen zeigen, daß im Honig mindestens 9 verschiedene Zucker vorkommen, wovon nur 4 (Glucose, Fructose, Saccharose, Melezitose) bisher bekannt sind. Glucose und Fructose konnten in allen Honigen gefunden werden, Saccharose nur in 3 von 12 Proben und Melezitose nur in Tannen- und Tauhonig.

In allen Honigen ließen sich 2 reduzierende, fructosehaltige Disaccharide mit verschiedenen R_f-Werten (0,08 und 0,10) nachweisen. Eine reduzierende fructosefreie Komponente ($R_f = 0{,}05$) war nur in Obsthonig, eine nichtreduzierende fructosehaltige Zuckerart ($r_f = 0{,}06$) nur in Linden-, Tannen- und Akazienhonig und eine nichtreduzierende Komponente ($R_f = 0{,}02$) nur in Linden- und Tauhonig nachweisbar.

[1] Nature **166**, 444 (1950).

[2] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 1011 (1951). Karolinska Inst. Stockholm.

[3] Z. Lebensmittelunters. **94**, 1 (1952). Inst. f. Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke.

Die Untersuchung der Nektarsäfte zeigt, daß Glucose und Fructose immer vorkommen, Saccharose konnte jedoch nur in einem Fall (Kürbis-Nektar) erkannt werden. In allen Nektarsäften wurde das reduzierende fructosehaltige Saccharid (R_f = 0,1), zum Teil auch die nichtreduzierenden fructosehaltigen Zucker (R_f = 0,16 und 0,06) gefunden. Der Kürbisnektar enthielt den reduzierenden fructosefreien Zucker (R_f = 0,08). Ferner war in einem Nektarsaft eine noch unbekannte reduzierende Komponente (R_f = 0,13) zu bestimmen.

Die bisher übliche Untersuchung des Honigs auf Glucose, Fructose und Saccharose wird als unzureichend abgelehnt und ein Ausbau der Honiganalytik erörtert.

J. Koch.

G. Malyoth und H. W. Stein[1] verwenden zur *Papierchromatographie der Zucker* folgende Lösungsmittelgemische: Äthylacetat-Pyridin-Wasser im Verhältnis 50:35:15 oder 50:30:20. Diese Gemische bilden nur eine Phase und sind deshalb weniger temperaturempfindlich. Sie eignen sich auch zur *Trennung von Cholin- und Cholinderivaten*. Zur Sichtbarmachung dieser Verbindungen werden die Chromatogramme mit einer Lösung von 0,2 g Dipikrylamin in 50 ml Aceton + 50 ml bidest. Wasser besprüht und bei Zimmertemperatur getrocknet. Cholin und seine Derivate erscheinen als rote Flecke in verschiedenen Nuancen auf gelbem Grund[2]. Die Methode ist vor allem zum Nachweis von *Acetylcholin neben Cholin in biologischem Material* geeignet.

H. Sperlich.

Die Papiermikrochromatographie aliphatischer, wasserlöslicher und nicht flüchtiger Säuren studierten Rose-Irène Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf[3]. Sie fanden, daß hierzu besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich sind. Arbeitet man mit neutraler Lösungsmittelphase, so bilden sich in die Länge gezogene Tüpfel. Wenn man aber der mobilen Phase eine flüchtige organische Säure zusetzt, beeinflußt man die Ionisation der zu trennenden Säuren und erzielt, nach Entfernung der zugesetzten Säure durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur, runde Tüpfel, die beim Übersprühen mit Indicatorlösung fixierbar sind[4]. Ein Gemisch von 50 Vol.-T. prim. Propanol, 50 Eucalyptol, 20 Ameisensäure und Wasser bis zur Sättigung, erlaubt eine ausgezeichnete Trennung eines Gemisches von *Oxal-*, *Wein-*, *Citronen-*, *Äpfel-*, *Malein-*, *Malon-*, *Milch-*, *Bernstein-* und *Fumarsäure*. Die Untersuchungen wurden auf Durieux-P Papier Nr. 122 vorgenommen. Bezüglich der Ausführungstechnik ist auf R. J. Williams und H. Kirby[5], hinsichtlich der Versuchsanordnung auf R. Munier und M. Macheboeuf[6] zu verweisen. Für verschiedene mobile Phasen sind die den vorgenannten Säuren entsprechenden R_f-Werte mitgeteilt.

H. Freytag.

Die *Verwendbarkeit von Fluoreszenzindicatoren* bei der Auswertung von papierchromatographischen *Trennungen von Fettsäuren und Fetten* haben H. P. Kaufmann und J. Budwig[7] eingehend geprüft. Nicht allein die bekannten Indicatoren wie Chinin, Acridinorange und Rhodamin B oder auch Anthracen, Anthranol, Fluorescein, Chlorophyll oder Fluorol G und GR, auch die Zn-, Pb-, Ba-, Ca- und

[1] Biochem. Z. **322**, 165 (1951). Univ.-Kinderklinik München.

[2] Ackermann, D., und H. Maurer, Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **273**, 144 (1943).

[3] Bull. soc. chim. biol. (Paris) **33**, 840 (1951). Institut Pasteur, Paris.

[4] Lugg, J. W. H., und B. T. Overell, Nature **160**, 87 (1948) sowie Australian J. Sci. Res. **1**, 98 (1948).

[5] Sciences **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **135**, 59 (1952).

[6] Bull. Soc. Chim. biol. **32**, 904 (1950); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

[7] Fette u. Seifen **54**, 7 (1952). Landes-Unters.-Amt u. Univ. Münster.

Al- oder NH_4-Seifen der Fettsäuren liefern im UV aufleuchtende Verbindungen. Die Intensität der Fluorescenz ist natürlich stark von der Art des eingestrahlten Lichtes, d. h. von der Art der verwendeten Lichtfilter abhängig. Aber auch die Beschaffenheit des verwendeten Papiers ist von entscheidender Bedeutung, einerseits im Hinblick auf seine Capillaraktivität, zum andern wegen etwa darin enthaltener fluorescierender Beimengungen.

Untersucht wurden *Linol-*, *Öl-*, *Elaidin-*, *Eruca-*, *Stearin-*, *Capron-*, *Capryl-*, *Oenanth-*, *Pelargon-*, *Caprin-*, *Octen-* und *Undecylensäure*, alle als 2%ige Lösungen in reinstem Hexan. Zum Nachweis wurden die oben angeführten Indicatoren verwendet. Geeignet sind auch Indicatorengemische sowie beim Nachweis von Metallseifen eine zusätzliche Anfärbung mit alizarinsulfosaurem Natrium, Eriochromcyanin oder Rhodamin. Mit Anthranol, Chinin oder Fluorol erscheint z. B. Linolsäure mit intensiv grünen Farben bei einer Erfassungsgrenze von weniger als 0,05 mg. Ölsäure fluoresciert unter diesen Bedingungen blau.

Niedrigmolekulare Fettsäuren bewirken im Gegensatz zu solchen mit mehr als 18 C-Atomen bei Anwendung von Chinin-Rhodamin-Gemisch als Indicator Farblöschung, sind jedoch mit Rhodamin allein nachweisbar. Werden die Fettsäureflecke (0,1—02 mg Substanz) mit Thioglykolsäure oder acetylmethioninsaurem Natrium behandelt, tritt Farblöschung nur bei Säuremolekülen mit höchstens 10 C-Atomen auf. Mit Acridinorange sind niedrigmolekulare Fettsäuren sowie Stearinsäure sehr deutlich an ihrer violetten Fluorescenz auf gelbem Grund kenntlich.

Al- und Pb-Seifen der Capron- und Caprylsäure sind in einer Menge bis hinab zu 0,03 mg an der blauen Fluorescenz auf purpurrotem Grund kenntlich, wenn Eriochromcyanin mit verwendet wird.

Zum Nachweis der Glyceride mit Rhodamin B, Nilblausulfat und Ammoniak wird auf frühere Ergebnisse verwiesen[1]. Die analytische Deutung der Fluorescenz-Effekte bei Fettsäuren ist noch nicht möglich.

Die papierchromatographische Trennung und der Nachweis der für die Lacktechnik wichtigen Konjuen-Fettsäuren 9.11-Linolsäure, *β-Elaeostearinsäure* und *β-Licansäure* durch Luminescenzanalyse ihrer Metallseifen nach Anfärben mit Rhodamin B, Nilblausulfat oder mit Zaponecht Feuerrot B, Viktoriablau R, Spritgrün IV, Sudanbraun RR oder Malachitgrün SE 25 wurde von H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt[2] untersucht.

Zur Trennung werden 20—40 μg der Probe (2%ige Lösung in Toluol unter Kohlendioxyd-Atmosphäre) auf Filtrierpapier aufgebracht und mit 75—85%igem Methanol bis zu 8 Std. entwickelt. Eine vollständige Trennung der Säuren ist erst durch zweidimensionale Entwicklung erzielbar. β-Elaeostearinsäure wandert unter diesen Bedingungen nicht. β-Licansäure läßt sich von 9.12-Linolsäure durch Entwickeln mit Petroläther trennen.

Zur Kennzeichnung werden die Säuren vorteilhaft in die Kupferseifen übergeführt und diese mit Eriochromcyanin angefärbt. Das Kupfersalz der β-Licansäure wird am besten mit Viktoriablau R angefärbt.

Ziel der Untersuchungen war darüber hinaus die *Ermittlung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren in Ölen*, d. h. in einem Fettsäuregemisch neben gesättigten und isoliert-ungesättigten Fettsäuren. Es wird hierzu ein Verfahren beschrieben[3].

---

[1] Fette u. Seifen **53**, 390 (1951).

[2] Fette u. Seifen **54**, 10 (1952). Chem. Landes-Unters.-Amt Nordrhein-Westf. u. Inst. f. Pharmazie und chem. Technologie d. Univ. Münster.

[3] Fette u. Seifen **54**, 73 (1952).

nach dem *9,11-Linolsäure* mittels Diensynthese durch Maleinsäureanhydrid quantitativ gebunden wird, so daß sie papierchromatographisch von *9,12-Linolsäure* getrennt werden kann, die unter diesen Umständen nicht wandert. Werden, z. B. gleiche Mengen (20—30 µg) beider Säuren als 2%ige Lösung in Toluol auf Papier 2036 (S & S) oder 619 F (M & N) aufgebracht, dann in Kohlendioxyd-Atmosphäre in 3—4 min auf 65° C, dann bei dieser Temperatur noch weitere 5 min in Maleinsäureanhydrid-Dampf erhitzt, und dann mit Petroläther entwickelt, so steigt die unveränderte Fettsäure mit dem Petroläther auf. Wird nun die Kupfersalzfärbung ausgeführt, so ist — wie an Vergleichsproben festgestellt werden kann — 9,12-Linolsäure einwandfrei von dem Addukt der 9,11-Linolsäure getrennt, da letzteres an der Auftropfstelle zurückbleibt.

Ebenso gelingt die Trennung der 9,11-Linolsäure von dem α-Isomeren der *Elaeostearinsäure* und von *Licansäure*. Letztere lassen sich aus dem Addukt mit Heptan eluieren. Mit Heptan gelingt sogar die Trennung der Konjuensäuren in Oiticica-, Holz- oder Lein-Öl und in einem zu 50% isomerisierten Leinöl. Wird nicht mit Maleinsäureanhydrid behandelt, so wandern Konjuensäuren auch, was in geeigneter Kombination zu quantitativen Abschätzungen der Gehalte ausgenutzt werden kann. Etwa 5% Holzölfettsäuren werden neben 95% Leinölfettsäuren noch erkannt. K. Cruse.

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Barbituraten beschreiben A. Wickström und B. Salvesen[1]. Zur Sichtbarmachung der Flecken werden folgende Reagenzien verwendet:

1. 0,1 n $AgNO_3$-Lösung + 10% Ammoniak (1 + 1). Trockenzeit: 15 min bei 95° C. Barbiturate geben weiße Flecken auf gelbem Untergrund. Nach nochmaligem Besprühen erscheinen die Thiobarbiturate entweder sofort oder nach 5 min langem Erhitzen auf 95° C als schwarze Flecke.

2. 10% Diäthylamin in Methanol (99%) + gesättigte Lösung von wasserfreiem $CuSO_4$ in Methanol (90%) (1 + 1). Thiobarbiturate geben grüne Flecke.

3. 0,02 n $KMnO_4$-Lösung. Barbiturate, deren Substituenten eine Doppelbindung in offener Kette tragen, erscheinen sofort als gelbe Flecken auf rotem Untergrund. Die Hexenylgruppe reagiert erst nach 1—2 min.

Nr.	Substituenten Stelle 5	5	1	R_f-Werte bei 19° ± 1° C: Toluol-H_2O-Essigsäure 100:50:40	n-Butanol-10% Ammoniak 100:35	Chloroform-10% Ammoniak 100:50
	a) Barbitursäurederivate					
1	Allyl	Allyl	—	0,52	0,64	0,07
2	Allyl	iso-Propyl	—	0,61	0,69	0,18
3	Äthyl	Cyclohexenyl	—	0,69	0,69	0,22
4	Methyl	Cyclohexenyl	Methyl	0,90	0,75	0,90
5	Äthyl	Äthyl	—	0,26	0,50	0,03
6	Äthyl	Phenyl	—	0,50	0,61	0,06
7	Äthyl	1-Methylbutyl	—	0,74	0,79	0,64
8	Äthyl	Phenyl	Methyl	0,90	0,75	0,82
	b) Thiobarbitursäurederivate					
9	Allyl	iso-Propyl	—	0,86	0,77	0,36
10	Äthyl	Cyclohexenyl	—	0,89	0,80	0,50

[1] J. of Pharmacy a. Pharmacol. 4, 98 (1952). Inst. für Pharmazie, Univ. Oslo.

4. 5 g HgO werden in 100 ml H_2O und 20 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Vor Gebrauch wird diese Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt. Das Chromatogramm wird zwischen zwei mit diesem Reagens getränkte Papierstücke gelegt und leicht auf eine Glasplatte gepreßt, bis es vollständig durchfeuchtet ist. Gesättigte Barbiturate (vgl. Tabelle Nr. 5, 6, 7, 8) geben sofort weiße Flecke, ungesättigte Barbiturate mit Ausnahme von Nr. 3, reagieren nicht, da ihre Quecksilberkomplexe im Überschuß des Reagenses leicht löslich sind.

Die mit verschiedenen Lösungsmitteln gefundenen R_f-Werte einiger Barbiturate und Thiobarbiturate sind aus der Tabelle auf Seite 119 ersichtlich. H. Sperlich.

Die mikrochromatographische Trennung verschiedener Alkaloide untersuchen R. Munier und M. Macheboeuf[1]. Sie setzen damit eine Reihe früherer Arbeiten[2] fort und bringen weitere Verbesserungen der Untersuchungstechnik sowie neue Beobachtungen. Die mobilen Phasen sind stets mit Wasser gesättigt. Zur Markierung der Alkaloid-Tüpfel dient ein Gemisch der folgenden Lösungen: A. 850 mg basisches Wismutnitrat werden in 40 ml destilliertem Wasser und 10 ml Eisessig gelöst. B. 8 g Kaliumjodid löst man in 20 ml destilliertem Wasser. 10 ml dieser Stammlösung (A + B) werden zum Gebrauch mit 20 ml Eisessig und 10 ml Wasser verdünnt. Das Chromatogramm wird auf einige Augenblicke in das Reagens eingetaucht. Die Alkaloid-Tüpfel erscheinen dann rot auf hellorangegelbem Grunde. Man trocknet an der Luft zwischen gewöhnlichem Filtrierpapier. — Für die *Trennung von Scopolamin, Atropin, Hyoscyamin, Homatropin und Tropin* eignet sich am besten das Gemisch von 20 ml rauchender Salzsäure (D 1.19) mit 100 ml n-Butanol, mit Wasser gesättigt. Die auf 26 cm Länge vorgenommene Chromatographie führt zu wohlausgebildeten Tüpfeln, ohne Anzeichen der Entstehung von Hydrolyseprodukten. Die R_f-Werte betragen in diesem Falle: 0,90 für Atropin, 0,90 für Hyoscyamin, 0,81 für Homatropin, 0,71 für Scopolamin und 0,51 für Tropin. — Für die *Coca-Alkaloide* sind die Ergebnisse mit dem genannten Lösungsmittelgemisch nicht befriedigend, denn die R_f-Werte von Cocain, Pseudococain und Tropacocain liegen einander sehr benachbart. Mit 14 ml Salzsäure auf 100 ml n-Butanol (+ Wasser bis zur Sättigung) liegen die Verhältnisse günstiger. Für Cocain d, Pseudococain d, Tropacocain und die amorphen Cocainbasen ergaben sich die R_f-Werte: 0,73, 0,81, 0,81 0,57 und 0,56. — Für die *Trennung von Nicotin, Pyrrolidin und Pyridin* zeitigte wieder die zuerst genannte mobile Phase (20:100) den besten Erfolg beim Chromatographieren über 25 cm Länge. Die R_f-Werte sind für Nicotinhydrochlorid 0,27, Pyrrolidinhydrochlorid 0,53 und Pyridinhydrochlorid 0.36. — Für die *Trennung von Spartein und Genistein* eignen sich am besten die mobilen Phasen mit 20 bzw. 14 ml Salzsäure in 100 ml n-Butanol. Der Genisteintüpfel ist rein ausgebildet, während der Sparteintüpfel immer diffus auseinandergezogen auftritt. Da eine Umgrenzung dennoch vorhanden ist, so läßt sich ein R_f-Wert ermitteln. Im Falle der erstgenannten Phase ergab sich für Genistein der R_f-Wert 0,87 und für Spartein 0,79, im Falle der zweitgenannten Phase wurden die Werte 0,84 und 0,73 erhalten. — *Brucin und Strychnin* wurden als Hydrochloride absteigend über 25 cm Länge chromatographiert. Bei Verwendung des Salzsäure-n-Butanolgemisches 20:100 ergaben sich Unregelmäßigkeiten, die noch nicht beseitigt werden konnten. 15:100-Gemische zeigen diese Unregelmäßigkeiten nicht so häufig. — Für die *Trennung von Corynanthin, Corynanthein, Corynanthidin, Corynantheidin und Yohimbin* liegen in essigsauren Phasen, z. B. Gemischen von 30 Vol.-T. Essigsäure und 100 ml n-Butanol die Tüpfel zu nahe beieinander. Am besten sind Gemische mit wenig

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 846 (1951). Institut Pasteur, Paris.

[2] Munier, R., und M. Macheboeuf, Bull. Soc. Chim. biol. **31**, 1144 (1949); **32**, 192, 904 (1950), Compt. rend. **230**, 1177 (1950); vgl. diese Z. **135**, 356 (1952).

Salzsäure (D 1,19) geeignet, wie 4:100. Die Tüpfel mit 40 μg der Basen (als Hydrochloride) lassen sich über 45 cm Länge sehr gut aufsteigend chromatographieren. Die R_f-Werte sind nicht mitgeteilt.

Bei der papiermikrochromatischen Trennung von Serin, Äthanolamin, Colamin und Cholin benutzt R. Munier[1] folgende einfache Technik: Das getrocknete Chromatogramm wird mit einer Lösung von 0,2 g Ninhydrin in 100 ml n-Butanol besprüht. Nach Aussetzung dieses Streifens während einigen Minuten einer Temperatur von 80° C nehmen die Serin- und Colamintüpfel violette Färbung an. Unterwirft man das Chromatogramm der Einwirkung eines mit Jod beladenen, lauwarmen Luftstroms, so färben sich die Cholintüpfel braun. Man läßt den Jodüberschuß an der Luft verdampfen, wonach diese Tüpfel deutlich gegen das Weiße des Papiers abstechen. Die Serin- und Äthanolamintüpfel behalten ihre violette Färbung. Nach einigen Stunden verschwindet die braune Färbung der Cholintüpfel, doch kann sie auch nach langer Zeit mit Joddampf erneut entwickelt werden. Für Äthanolamin wurde eine andere Entwicklungsreaktion gefunden. Sie beruht auf der Bildung substituierter Oxazolidine, die bei Einwirkung von Aldehyden und Ketonen in der Kälte auf Äthanolamin in schwach alkalischem Milieu entstehen[2]. Der Verfasser verwendet Chinon, von dem 0,5 g in einem Gemisch von 10 ml Pyridin und 40 ml n-Butanol gelöst werden. Dieses Reagens wird auf das Chromatogramm gesprüht, wobei die Äthanolamintüpfel sich sofort braunrot färben, während die Cholin- und Serintüpfel unverändert bleiben. Beim Erwärmen des Chromatogramms auf 100° C färbt sich der Serintüpfel sehr leicht, der Cholintüpfel bleibt aber farblos. Unter gleichen Bedingungen lassen sich zur Markierung der Äthanolamintüpfel auch verschiedene Aldehyde, insbesondere der Salicylaldehyd verwenden, allerdings nicht so günstig. Für die Trennung von Cholin, Äthanolamin und Serin erwies sich als mobile Phase am besten geeignet ein frisches Gemisch von 50 Vol.-T. n-Butanol, 10 Glykolmonochlorhydrin, 5 Ammoniak (21° Bé), 16 Wasser und 3 wäßriges Dekantat. Die damit erhaltenen Tüpfel sind wohlgeformt, die R_f-Werte genügend groß und unterschiedlich: Cholin 0,30, Äthanolamin 0,61 und Serin 0,16. Es wird aufsteigend über eine Länge von 25 cm chromatographiert. Die mobile Phase kann auch sauer sein. Die zu trennenden Basen müssen dann als Acetate vorliegen. Besonders geeignet ist, für absteigende Chromatographie, ein Gemisch von 100 ml, n-Butanol und 30 ml Essigsäure. Die R_f-Werte betragen für Cholinacetat 0,55, Äthanolaminacetat 0,52 und Serin 0,30. Ein Gemisch der drei Verbindungen gab die Werte (gleiche Reihenfolge): 0,60, 0,51 und 0,30. Die sich der sauren mobilen Phase bedienende Technik hat den Vorteil, Verlusten an Äthanolamin vorzubeugen, da die Trocknung des Chromatogramms im Ofen entfällt. H. Freytag.

R. J. Bloch[3] berichtet zusammenfassend über die zweckmäßige Ausführung der ein- und zweidimensionalen *papierchromatographischen Trennung von α-Aminosäuren und schwer flüchtigen Aminen* sowie über ihre quantitative photometrische Bestimmung nach dem Ninhydrinverfahren.

Die vor der Chromatographie erforderliche Hydrolyse von Protein kann in verschiedener Weise erfolgen: Hydrolysiert man z. B. Protein (1,6 g N) mit 6 n Salzsäure (10 ml) durch Kochen am Rückfluß während 20 Std., dampft zur Trockne und entfernt durch Aufnehmen in Wasser, Filtrieren und abermaliges Abdampfen die letzten Säurereste, so kann schließlich in 10%igem Isopropylalkohol (1 ml)

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 862 (1951). Institut Pasteur, Paris.

[2] Knorr, L., und H. Matthes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3488 (1901); L. Knorr und P. Rössler, ebenda **36**, 1278 (1903).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 1327 (1950). Dpt. of Biochem., New York Medical Coll., New York 29, N.Y.

aufgenommen werden, ohne daß eine Veresterung der Aminosäure zu befürchten ist. Zur Hydrolyse von Cystin wird besser ein Gemisch (1:1) von 6 n Salzsäure und 90%iger Ameisensäure verwendet. Auch Schwefelsäure ist zum Aufschluß geeignet: 10 mg Protein werden dann 20-24 Std. mit 10 ml 8 n Schwefelsäure am Rückfluß gekocht, mit heiß gesättigter Bariumhydroxydlösung bis p_H 11 alkalisiert und durch Vakuumdestillation von Ammoniak befreit. Barium wird mit geringem Überschuß von 1 n Schwefelsäure gefällt, man zentrifugiert, wäscht mit heißem Wasser nach, verdampft zur Trockne und nimmt mit 10%igem Isopropylalkohol auf. Casein, Lactalbumin und Weizengluten werden am besten durch 48stündiges Kochen am Rückfluß mit 80%iger Trifluoressigsäure hydrolysiert. Der Säureüberschuß wird durch Ausäthern entfernt. Auch mit 14%iger Bariumhydroxydlösung ist Hydrolyse möglich, wenn 18—20 Std bei 125° auf dem Ölbad erhitzt wird.

Sämtliche Aminosäuren werden am besten in einer Konzentration von 5 mMo je Milliliter in Portionen von 0,005 ml aus einer Mikrobürette aufgebracht und durch Bestrahlen oder Belüften eingetrocknet. Nicht mehr als insgesamt 0,060 ml sollen auf einem Fleck aufgebracht sein. Zur Neutralisation der Säuren wird über 2 n Ammoniaklösung gedämpft (2 min) und dann das Chromatogramm in üblicher Weise ansteigend entwickelt.

Wird zweidimensional chromatographiert, so ist es vorteilhafter, zuerst mit saurem und im zweiten Schritt erst mit alkalischem Lösungsmittel zu entwickeln. Hierfür sind Phenol (A) bzw. Lutidin (B) am besten geeignet. (A: 400 ml verflüssigtes Phenol werden zusammen mit 20 mg 8-Oxychinolin unter Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst. B: 55 ml 2,6-Lutidin, 20 ml Alkohol und 25 ml Wasser werden mit 3,3 ml Diäthylamin je 500 ml Gemisch versetzt.) In der Regel ist die Entwicklung beendet, wenn das Lösungsmittel 40—50 cm gewandert ist. Dann wird bei nicht über 30° gut getrocknet, so daß mit Ninhydrin (0,1—0,2% in reinem 90%igen Isopropylalkohol oder mit Zusatz von 1% Essigsäure oder 0,004% Zinnchlorür) besprüht werden kann.

Schwefelhaltige Aminosäuren werden am besten mit 70%igem tert. Butylalkohol entwickelt und mit Platinchlorwasserstoffsäure besprüht[1]. *Cystin* wird am besten mit Phosphorwolframsäure nach Winterstein-Folin in bicarbonatalkalischer Lösung mit etwas Natriumsulfit-Zusatz, *Histidin*, *Histamin*, *Tyrosin* und *Tyramin* werden mit diazotiertem Sulfanilamid, *Prolin* und *Oxyprolin* mit Isatin (0,2% in n-Butanol mit 4% Essigsäure) und *Tryptophan* oder andere Indolderivate mit einer Lösung von 1% p-Dimethylaminobenzaldehyd in 3,7%iger Salzsäure identifiziert.

Zur quantitativen Bestimmung werden Flecken von 15—25 mm² auf ihre Lichtdurchlässigkeit geprüft, die — soweit es den Ninhydrintest betrifft — der Konzentration umgekehrt linear proportional ist. Prolin- und Cystin-Flecken zeigen eine abweichende Abhängigkeit, auch wenn sorgfältig stets genau gleiche Flächen im Färbungsmaximum photometriert werden.

Vorteilhaft hat sich auch folgendes Verfahren bewährt: Zunächst wird z. B. mit B entwickelt. Mit der Ninhydrinprobe am Probestreifen als Indicator wird dann das Chromatogramm in 4 Abschnitte geteilt, die *a*) *Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin und Arginin*, *b*) *Histidin, Glycin, Serin, Prolin, Oxyprolin, Alanin und Threonin*, *c*) *Valin, Methionin, Isoleucin und Leucin und d*) *Tyrosin und Phenylalanin* enthalten. Die Abschnitte werden mit heißem Wasser extrahiert, die Extrakte im Vakuum eingedampft und mit Isopropylalkohol aufgenommen. Jede Aminosäuregruppe wird dann für sich chromatographiert.

[1] Winegard, H. M., G. Toennies and R. J. Block: Science (Lancaster, Pa.) **108**, 506 (1948).

Bei zweidimensionaler Chromatographie kann vorteilhaft ausgenutzt werden, daß trotz Variation der Farbintensitäten bei gleicher Konzentration Farbintensitätsverhältnisse beobachtet werden, die konzentrationsunabhängig sind[1], so daß bei Vergleich mit Standardproben die quantitative Bestimmung von Aminosäuren in einer Probe mit weniger als 0,1 mg Casein-Stickstoff möglich ist. K. Cruse.

Zur Gentisatbestimmung im Harn eignet sich nach L. Nanninga und B. Bink[2] die Papierchromatographie. Der R_f-Wert ist 0,1—0,2. Verwechslung mit Salicylursäure oder Salicylsäure ist unmöglich, weil diese Säuren viel rascher wandern ($R_f = 1{,}0$ bzw. 0,3—0,9). Z urAuswertung wird die Fluorescenz der Flecken auf Whatmann Filterpapier Nr. 1 mit einer Selenzelle gemessen, die sich hinter einem Bleiglas befindet. Die Ausschläge des Galvanometers sind fast proportional der Gentisatmenge und können im Vergleich mit bekannten Mengen von Gentisinsäure ausgewertet werden. Die Verfasser glauben, daß ihr Verfahren wesentlich spezifischer ist als die colorimetrischen Verfahren sind. Man braucht nur 10 mm^3 Harn. Das Verfahren ist auch auf andere fluorescierende Stoffe anwendbar.

K. Hinsberg.

H. Hofmann und Hj. Staudinger[3] geben ein Verfahren zur *papierchromatographischen Trennung und Bestimmung der Nebennierenrindenhormone* an. Als bestes Lösungsmittel bewährte sich Wasser, das mit n-Butanol gesättigt ist; als brauchbarstes Papier die harte Sorte Schleicher & Schüll Nr. 1507. Die Hormone oder die hormonhaltigen Extrakte werden in Methanol gelöst und nach dem Auftragen auf der Startlinie 25—40 Std entwickelt. Zur Sichtbarmachung der Flecke werden die getrockneten Chromatogramme kurz in eine wäßrige 2%ige Lösung von Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC), die mit gleichen Teilen n NaOH versetzt ist, getaucht und anschließend 10 min im wasserdampfgesättigten Brutschrank auf 40° C erwärmt. Die Hormone erscheinen dann als rote Flecken (Reduktion des TTC zu Formazan). Das überschüssige TTC wird mit Wasser herausgewaschen und das Papier an der Luft getrocknet. Zur quantitativen Bestimmung wird das Formazan mit Tetrahydrofuran eluiert und die Lösung photometriert. Für jedes Hormon ist eine besondere Eichkurve anzulegen. Zweckmäßig läßt man bei jeder Bestimmung eine bekannte Menge des betr. Hormons (20—50 μg) mitlaufen und legt der Berechnung die Formazanmenge zugrunde, die durch diese Vergleichsprobe gebildet wird. — *R_f-Werte der Nebennierenrindenhormone:* Desoxycorticosteron (DOC) 0,09, 11-Desoxy-17-oxycorticosteron 0,15, Corticosteron 0,27, 11-Dehydro-17-oxycorticosteron 0,35, 17-Oxycorticosteron 0,36.

Über die Verwendung von Violursäure (5-Isonitrosobarbitursäure) zur Sichtbarmachung von papierchromatographisch getrennten *Alkali- und Erdalkali-Ionen* berichten H. Erlenmeyer, H. v. Hahn und E. Sorkin[4]. Die Metall-Ionen müssen an das Anion einer schwachen Säure gebunden sein, um mit Violursäure unter Salzbildung zu reagieren. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von essigsauren Salzen erhalten. — Arbeitsweise: Aufsteigende Methode, Filtrierpapier Whatman Nr. 1. Salzlösungen: 0,1 m Lösungen der Acetate (für Be^{++} eine Lösung des basischen Acetats). Lösungsmittel: 80 Vol. Äthanol (96%) + 20 Vol. 2 n Essigsäure. Steighöhe 30 cm, Zeit etwa 24 Std. Trocknung: Einhängen in einen Heißluftofen bei 60° C. Nachweis: Besprühen der Chromatogramme mit einer 0,1 m wäßrigen Lösung von Violursäure. Trocknen bei 60° C.

---

[1] Block, R. J.: Proc. Exptl. Biol. a. Med. **72**, 337 (1949).

[2] Nature (Lond.) **168**, 389 (1951). Laborat. of the Childrens Clinic, Academic Hosp., Leyden.

[3] Biochem. Z. **322**, 230 (1951). Städt. Krankenanstalten Mannheim.

[4] Helv. chim. acta **34**, 1419 (1951). Anstalt f. anorg. Chemie d. Univ. Basel.

Die R_f-Werte und Farben der Violurat-Flecken der Alkali- und Erdalkali-Ionen sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Metall-Ion	R_f-Wert	Farbe	Metall-Ion	R_f-Wert	Farbe
Li	0,76 ± 0,02	rot-violett	Mg	0,76 ± 0,03	gelb-rosa
Na	0,56 ± 0,06	violett, rot-stichig	Ca	0,68 ± 0,06	orange
K	0,45 ± 0,06	violett	Sr	0,55 ± 0,07	rot-violett
Be	0,86 ± 0,03	gelb-grün	Ba	0,43 ± 0,06	hellrot

Die quantitative Bestimmung papierchromatographisch getrennter Metallionen, die nach der bereits früher beschriebenen Methode[1] als farbige Violurate sichtbar gemacht werden, beschreiben H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer[2]. Die Metallsalze werden zunächst mit Hilfe eines Ionenaustauschers (Amberlite 410 in der Acetatform, Säule 15 × 1 cm, Durchlaufgeschwindigkeit etwa 3 ml je Minute) in die Acetate verwandelt. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und nach dem früher angegebenen Verfahren untersucht. Die mit Violursäure behandelten Chromatogramme werden bei 60° C getrocknet. Die getrennten Metalle erscheinen auf dem Papier in folgenden Farben:

Kupfer	gelb	Kobalt	grün
Zink	blaßrot	Eisen(II)	blau.

Farben der Alkali- und Erdalkalisalze s. oben.

Die Flecken können planimetrisch ausgewertet werden, indem man bei jedem Versuch je einen oberen und einen unteren Kontrollwert mitlaufen läßt. Man hat dann die Wahl zwischen zwei Arten der Auswertung: a) graphisch: Man trägt auf der x-Achse die Menge in μg, auf der y-Achse die Fleckengröße in Quadratcentimeter auf, verbindet oberen und unteren Kontrollwert, geht von der gefundenen Fläche der unbekannten Konzentration bis zum Schnittpunkt mit der Geraden und kann dann die Menge auf der x-Achse ablesen. b) rechnerisch durch folgende Gleichung:

$$\gamma_x = (F_x - F_u)\,\frac{\gamma_o - \gamma_u}{F_o - F_u} + \gamma_u$$

[γ_x = gesuchte Menge in μg; γ_o = obere Kontrollmenge (μg); γ_u = untere Kontrollmenge (μg); F_x = gefundener Fleck unbekannter Konzentration; F_u = unterer Kontrollfleck; F_o = oberer Kontrollfleck]. H. Sperlich.

Säulen-Chromatographie. *Über ein verteilungschromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Glycerin und verwandten wasserlöslichen Verbindungen* wird von A. C. Neish[3] berichtet. Die wäßrige Lösung der Probe wird auf eine Celit-Wasser-Säule pipettiert, deren oberes Ende zu etwa 15% der Länge mit *trockenem* Celit bedeckt ist. Der hier verwendete käufliche „Celit 535" wird zunächst durch Digerieren mit konz. Salzsäure gereinigt, am besten über Nacht bei Zimmertemperatur. Nach dem Auswaschen der Säure und Trocknen im Heizschrank bei 150—170° werden 3 g mit 3 ml Wasser ausgewaschen, mit dem Entwickler angeschlämmt und auf 7—8 cm Länge in das Chromatographierrohr gepreßt. 0,5 g werden ohne H_2O-Benetzung, nur mit Entwickler getränkt, oben aufgefüllt. Nach Entfernung über-

[1] v. Hahn, H., E. Sorkin und H. Erlenmeyer, Exper. **7**, 258 (1951); vgl. diese Z. **136**, 283 (1952); H. Erlenmeyer, H. v. Hahn und E. Sorkin, Helv. chim. acta **34**, 1419 (1951); vgl. das vorstehende Referat.

[2] Helvet. chim. Acta **35**, 120 (1952). Anstalt f. anorg. Chemie d. Univers. Basel.

[3] Canad. J. Res. Sect. B **28**, 535 (1950).

schüssigen Waschmittels werden 0,5 ml Lösung der Probe auf die Säule gegeben, wobei darauf zu achten ist, daß die Rohrwand nicht höher als 3—4 mm oberhalb der Füllung bespült wird. Man wäscht mit 2 Anteilen Waschmittel zu je 1 ml[1] und entwickelt unter Atmosphärendruck mit einem geeigneten Lösungsmittel; als richtige Durchflußgeschwindigkeit sind 3—4 Tropfen pro Sekunde anzusehen. Die Elution geschieht mit genormten Mengen[2] Äthylacetat, Aceton, Butanol oder auch mit Benzol-Butanol, das sich besonders für Glycerin eignet. — Zur Weiterbehandlung mischt man unter Erhitzen auf dem Dampfbad Wasser bis zur Einphasigkeit zu. Ein geeigneter Nachweis für *2 3-Butandiol* und *Glycerin* ist die Oxydation mit Perjodat, die mit der erstgenannten Verbindung zu den mit Nitroprussidnatrium nachweisbaren Acetalen, mit Glycerin zu Formaldehyd führt. Andere Diole lassen sich gleichfalls mittels der Perjodat-Oxydation aus dem entstehenden Formaldehyd bestimmen. Für *Acetoin* wird Ausschütteln mit Wasser bis zum Gleichgewicht und colorimetrische Analyse der wäßrigen Phase mittels der Kreatin-α-Naphtholreaktion empfohlen. — 1—2 mg Glycerin oder 2, 3-Butandiol können selbst neben großen, sonst störenden Mengen nahe verwandter Verbindungen auf ± 3% genau bestimmt werden. Das Verfahren erscheint speziell für die Analyse von Gärbrühen geeignet. R. Klockmann.

In einer späteren Mitteilung beschreibt A. C. Neish[3] die *verteilungschromatographische Trennung von Gemischen einfacher Alkohole* an Celit 535, die vorteilhaft zur Analyse gewisser Fermentationslösungen angewendet werden kann. Die Trennsäule wird, wie oben beschrieben, aufgebaut. Man bringt dann 0,5 ml der wäßrigen Lösung der Probe mit 1—5 mg jedes Alkohols auf die Säule. Mit einer Fließgeschwindigkeit von 4—5 Tropfen je Sekunde unter gelindem Überdruck wird dann mit gewaschenem Tetrachlorkohlenstoff entwickelt. Kontrollen mit 1 ml-Fraktionen bewiesen folgende Trennungen:

Die ersten 9—12 ml enthalten *Diacetyl*, *Aceton* und *i-Amylalkohol*, die folgenden 11—8 ml fast ausschließlich *n-Butanol*. Wird weiter mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert, dem 50% Chloroform zugesetzt sind, so gelingt es, mit weiteren 22 ml *n-Propanol*, *i-Propanol* und *Acetoin* abzutrennen. Durch weitere 25 ml reines Chloroform wird *Äthanol* eluiert. 15 ml Chloroform durchlaufen dann die Säule „leer" und erst mit weiteren 40 ml Chloroform gelingt schließlich die *Methanol*-Elution.

Die quantitative Bestimmung der Alkohole erfolgt anschließend durch Oxydation mit Bichromat (30 min). Sie wird durch Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform nicht gestört, sofern auf etwa das Zehnfache verdünnt und kräftig geschüttelt wird. Die Oxydationsäquivalente für i-Propanol, Äthanol und Methanol betragen 2, 4 und 6, für n-Butanol und i-Amylalkohol wird der Wert 4,5 empirisch ermittelt (Oxydation in genau 15 min).

Aceton, das die Alkoholbestimmung nicht stört, und Diacetyl werden in aliquoten Teilen der Butanolfraktion mit Salicylaldehyd bzw. mit Hydroxylamin und Harnstoff bestimmt. Diacetyl wird zusammen mit Acetoin der i-Propanolfraktion durch einstündiges Behandeln mit Kreatin und alkalischem α-Naphthol analysiert. Wird nun getrennt auch der Dichromatanteil ermittelt, der durch Diacetyl bzw. Acetoin verbraucht wird, so ist die vollständige Analyse der einzelnen Fraktionen möglich.

---

[1] Hierdurch setzt sich die Celit-Wasser-Säule mit dem Waschmittel ins Gleichgewicht, während zugleich die zu trennenden Substanzen in den oberen 15% der Säule verbleiben.

[2] Hierüber vgl. die Originalarbeit.

[3] Canad. J. Chem. **29**, 552 (1951). Nation. Res. Council of Canada, Prairie Regional Lab., Saskatoon.

Der Fehler des Verfahrens übersteigt 3% nicht. Für höhere Alkohole ist die Methode nicht geeignet. K. Cruse.

Eine Adsorptionsmethode mit Fluorescenzindicatoren für Kohlenwasserstoff-Typ-Analysen geben D. W. Criddle und R. L. Le Tourneau[1] an. Die Autoren gehen davon aus, daß die bisherigen Methoden zur Bestimmung der Komponenten von flüssigen Brennstoffen (Siedepunkt unter 283° C), die beim Kracken und sonstigen Behandeln des Petroleums anfallen, wie z. B. die Bromzahlen der ASTM-Methode, unzureichend sind. Anknüpfend an eine Arbeit von A. L. Conrad[2], der einen fluorescierenden Farbstoff für die chromatographische Bestimmung von gesättigten und aromatischen K.W. einführte, haben die Verf. das gleiche Prinzip auf die Best. von gesättigten (Paraffine und Naphthene), aromatischen und olefinischen K.W. ausgedehnt. Als Lichtquelle wurde ein hauptsächlich Strahlung von 3660 Å liefernder U.V.-Strahler mit Reflektor und besonders dichten Filtern benützt, als Material für die chromatographische Säule: Silicagel, Verdünnungs- und Waschflüssigkeit: Alkohol. Die Indicatorfarbstoffmischung besteht aus 3 Komponenten: 1. einem roten nichtfluorescierenden Farbstoff (Sudan III) zur besseren Unterscheidung der Grenze Alkohol/Kohlenwasserstoff-Fraktion; 2. einem blau fluorescierenden Indicator für die Olefinzone und 3. einem gelb fluorescierenden für die Grenze Olefine gesättigte K.W. Die Indicatoren 2 und 3 sind aus Petroleum gewonnen und noch nicht chemisch identifiziert, jedoch wenigstens spektrographisch charakterisiert. Vermutungen über die Konstitution werden mitgeteilt. Eine Herstellungsvorschrift für die Indicatormischung wird angegeben. Die chromatographische Adsorptionssäule besteht aus einer oberen weiteren Zone, in welche die Probe eingebracht wird und die erste Trennung erfährt, ferner aus einer engeren zweiten Zone, welche zum Mischen und zur leichteren Abgrenzung der Zone dient. In der 3. Zone wird die Trennung vollendet und schließlich fließt die Probe in ein 120 cm langes Rohr, welches 3 mm äußeren Durchmesser besitzt. Hier werden die Endvolumina der getrennten Fraktionen gemessen. Die neue Methode erlaubt eine Trennung von 0,8 ml und weniger Flüssigkeit mit 1% relativem Fehler. Eisenbrand.

Zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Tryptophan und Kynurenin verwenden J. Tabone, N. Mamounas und S. Thomassey[3] Hydrocellulose-Pulver, welches in 12 cm hoher Säule aufgeschichtet ist. Hierauf wird 1 g desselben Hydrocellulosepulvers aufgeschichtet, welches mit der zu untersuchenden Lösung getränkt und wieder getrocknet ist. Durch Elution mit leicht angesäuertem Äthylalkohol wird zuerst das Tryptophan, dann das Kynurenin eluiert. In den getrennt aufgefangenen Eluaten können durch aufsteigende Chromatographie die Farbflecken der einzelnen Verbindungen festgehalten werden. Es gelingt z. B., 0,5 mg Kynurenin neben 5 mg Tryptophan mit Ausbeuten von 95% wiederzufinden.
K. Hinsberg.

Die polarographische Bestimmung von Progesteron nach chromatographischer Trennung im Blut ist W. R. Butt, P. Morris, C. J. O. R. Morris und D. C. Williams[4] gelungen. Das angewendete Verfahren beruht auf einer fraktionierten Extraktion mit einem Äthanol-Äther-Gemisch (3:1), der eine verteilungschromatographische Trennung angeschlossen ist, so daß das abgetrennte Progesteron schließlich als Girard-Komplex polarographiert werden kann.

---

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1620 (1951). California Res. Corp., Richmond Calif.
[2] Analytic. Chemistry **20**, 725 (1948).
[3] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1557 (1951). Institut Pasteur, Paris.
[4] Biochemic. J. **49**, 434 (1951). Endocrine Unit, The London Hospital, London.

Im einzelnen ist das Verfahren folgendes: 20 ml Blutplasma mit etwas Heparin werden unter Rühren zu 100 ml Äthanol-Äther-Gemisch gefügt. Nach 10 min wird zentrifugiert und von der Fällung getrennt, die noch zwei Mal unter Rühren mit je 50 ml des Gemischs gewaschen wird. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf 20 ml eingeengt und mit Wasser auf 40 ml aufgefüllt. Diese wäßrige Äthanolmischung wird drei Mal mit je 60 ml Äthylacetat extrahiert. Die Extrakte werden unterhalb 50° im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand wird unter Erwärmen in höchstens 10 ml 70%igem Methanol aufgenommen. In einem 25 ml-Kölbchen wird diese Lösung 18 Std bei 15° C sich selbst überlassen. Die ausgefallenen Lipoide werden bei der gleichen Temperatur abzentrifugiert (5—6000 Umdr./min). Die klare Lösung wird mit 20 ml Wasser verdünnt und drei Mal mit je 30 ml Petroläther (40—60°) extrahiert. Die Extrakte werden noch zwei Mal mit je 30 ml Wasser gewaschen und dann im Vakuum unterhalb 50° zur Trockne eingedampft. Nach Überführen des Rückstandes in ein kleines Gefäß mit 1 ml absol. Alkohol wird wieder zur Trockne eingedampft und in 0,1 ml 70%igem Methanol aufgenommen.

Diese Probelösung wird in folgender Weise chromatographiert: Die Säulen (6 cm lang und 6 mm Durchmesser) werden aus Kieselgur (Hyflo-Supercel) gestopft, das zuvor mit konz. Salzsäure (200 ml je 50 g) über Nacht stehen gelassen und dann 1 Std auf 100° erhitzt wird. Nach Kühlen wird bis zur Neutralreaktion mit Wasser gewaschen und bei 110° an der Luft getrocknet. 3 g Super-Cel werden sodann mit 2 ml 70%igem Methanol kraftig durchgemischt und in Hexan aufgeschlämmt. Aus dieser Aufschlämmung wird die Säule mittels eines MARTIN-Stopfers sorgfältig und gleichmäßig gestopft, und zwar so, daß das Kieselgur stets mit Hexan bedeckt bleibt und nicht mit Luft durchmischt wird. Die Säule muß so fest sein, daß nur 1 ml/h durchtropft. Mit 10 ml Hexan wird nachgespült und das Hexan schließlich mit 10—20 mm Hg-Druck etwa 1 mm unter die Oberfläche der Säule gedrückt, so daß trockenes Kieselgur zur Aufnahme der Probe aufgelegt werden kann, ohne daß es von Hexan durchsetzt wird. Mit Hexan wird sodann entwickelt bzw. eluiert und in 1 ml-Fraktionen aufgefangen. 2. und 3. Fraktion werden vereinigt, im Vakuum unterhalb 50° zur Trockne eingedampft und über Phosphorpentoxyd 12 Std lang getrocknet. Die trockene Probe wird mit 0,02 ml frisch bereiteter Lösung von 20 mg GIRARDs Reagens T in 0,2 ml Eisessig 2 min auf 100° erhitzt, mit 2 ml Grundlösung (0,5 n NaCl-, 0,2 n NaOH-Lösung und Wasser im Verhältnis 1:2:1) aufgenommen, mit Stickstoff belüftet und in üblicher Weise polarographiert[1].

Androstendion und Desoxycorticosteron stören nicht, da sie erst in höheren Elutionsfraktionen, dann allerdings auch quantitativ getrennt, anfallen. Testproben beweisen, daß 1 μg in 20 ml noch gut erfaßt wird. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei etwa 10% bei einem Absolutgehalt von 0,5 μg/ml. K. CRUSE.

Anorganische qualitative Analyse. *Über eine Methode zur Trennung und allgemeinen Untersuchung von Kationen unter Verwendung von Kaliumäthylxanthogenat* statt Schwefelwasserstoff berichtet LUIS R. CHAVES-LAVIN[2]. Es war immer der Wunsch des Analytikers, Arbeiten mit dem übel riechenden und giftigen Schwefelwasserstoff nach Möglichkeit aus dem Betrieb des Analysenganges auszuschalten. Der Verf. schlägt an dessen Stelle das Kaliumäthylxanthogenat vor, das von WENGER[3] im Jahre 1944 in die Analysenpraxis eingeführt wurde. Es wird in zwei umfangreichen Arbeiten die Methodik beschrieben, die für die Verwendung des Ersatzmittels für Schwefelwasserstoff notwendig ist. Die Abtrennung nach Gruppen wird in folgender Weise veranschaulicht:

---

[1] BARNETT, J., A. A. HENLY und C. J. O. R. MORRIS, Biochem. J. **40**, 445 (1946).

[2] Inform. quim. Anal. **83**, 98 (1951). Colegio San Sebastián, Reinosa (Santander).

[3] WENGER, P., Z. BESSO und R. DUCKERT, Helv. Chim. Acta. **27**, 291 (1944).

Trennung nach Gruppen[1].

Die Lösung der Substanz wird mit HCl behandelt				
Niederschlag P_1	Lösung S_1 wird mit H_2SO_4 behandelt			
Ag(Pb)Ti Hg	Niederschlag P_2	Lösung S_2 wird mit K-xanthogenat behandelt		
	Pb, Ba, Sr, Ca	Niederschlag P_3	Lösung S_3 mit KOH	
		Hg, Cu, Bi, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, (Os) Pt, Se, Te, Mo, Re, Ni, Co	Nd P_4 Cd, Ge, Fe, Cr, Ce, Y, Th, Ti, Tl, In, Sc, Mn, Mg	Lösung S_4 Ru, Os, V, Al, Be, Ga, Zn, (Ca) (Li, Na, K, Rb, Cs)
Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Gruppe IV	Gruppe V

E. Baertich.

Im Gang der qualitativen Analyse werden Nickel- und Kobaltsulfid nach E. G. Maleeva[2] vorteilhaft in gesättigtem Chlorwasser statt in den üblichen Lösungsmitteln gelöst. Die Reaktion verläuft stürmisch unter Ausscheidung von Schwefel. Man filtriert oder dekantiert dann die Ni- und Co-enthaltende Lösung, teilt in 2 Teile und prüft wie üblich auf Ni und Co mit Dimethylglyoxim bzw. Ammoniumrhodanid.

A. Trofimow.

Zur qualitativen Analyse von Proben, die Erdalkalisulfat, Bleisulfat oder Silicat enthalten, empfiehlt K. Mehlhose[3] den Aufschluß mit metallischem Natrium. Es können alle Elemente zugegen sein. Auch hochgeglühte Oxyde in feingepulverter Form werden aufgeschlossen. Im Gegensatz zu den Carbonatschmelzen ist die Reaktionszeit sehr kurz. Das Substanzgemisch wird bei dunkler Rotglut reduziert, wobei alle Kationen zu Metallen und auch die Anionen reduziert werden. Die in Wasser gelöste Schmelze scheidet beim Ansäuern mit HCl Kieselsäure ab, während die meisten Kationen nach dem üblichen dreifachen Abdampfen mit HCl als Chloride in Lösung gehen. *Methode*: Etwa 0,1 g der gut gepulverten trockenen Substanz werden in einem Fingertiegel aus reinem Eisen von 1—2 cm ⌀ und 4—5 cm Höhe mit einem erbsengroßen Stück Natrium zur dunklen Rotglut erhitzt, wobei man zum Durchrühren einen reinen Stahldraht verwendet. Die kurze lebhafte Reaktion ist harmlos. Man hält bei aufgesetztem Tiegeldeckel ½—1 min mit dem Bunsenbrenner auf Rotglut. Nach Abkühlen auf etwa 60° gibt man 1—2 ml Alkohol und eventuell bei Verkrustung tropfenweise Wasser bis zur Wasserstoffentwicklung zu, sodann 2 ml Wasser. Schwefel gibt die Heparprobe, ebenso Braun- oder Schwarzfärbung; in diesem Falle muß zunächst durch Salzsäure der Schwefelwasserstoff rasch ausgetrieben werden. Die Weiterverarbeitung geschieht nach A, B oder C. A. Abwesenheit von Silicat. Sind nur Erdalkalisulfate und Bleisulfat vorhanden, gibt man den Tiegelinhalt in eine Porzellan- oder Quarzschale unter Nachspülen mit

[1] Ankadji, E., Tesis doctoral núm. 1074, Ginebra (1945); vgl. diese Z. **134**, 116 (1951/52).

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 383 (1951) [Russisch].

[3] Pharmazie **6**, 530 (1951).

Wasser und Salzsäure und erhitzt sofort zur Austreibung von H_2S und verarbeitet wie üblich. B. Silicat ohne Schwefel. Man verdampft das Reaktionsgemisch zur Trockne und erhitzt auf 200–300°, wobei Si und Silicide zu SiO_2 und Metalloxyd verbrennen, eventuell werden sie durch Verschmelzen mit Natriumnitrat oxydiert. Nach Aufnahme mit heißem Wasser dampft man dreimal mit HCl zur Trockne ein, um Kieselsäure vollständig auszufällen und Nitrite in Chloride zu verwandeln. Hierbei können einige amphotere Oxyde mit der Kieselsäure vergesellschaftet bleiben. Man schließt dann durch Bisulfatschmelze auf; chemisch resistente Metalle, als kompakte Körner bzw. Flitter oder durch dunklere Färbung erkennbar, werden mit Salpetersäure oder Königswasser gelöst. Weiterverarbeitung wie üblich. C. Silicat und unlösliche Sulfate. Man dampft zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes mit HCl zur Trockne ein, da sonst Rückoxydation zu Sulfat eintritt, und arbeitet nach B weiter.

Nachweis von Natrium und Eisen. Eisen läßt sich erfassen, wenn man die Natriumschmelze im Reagensglas (eisenfrei, vorher Blindprobe!) durchführt. Nach Zertrümmerung des Glases behandelt man mit Alkohol, Wasser und Salzsäure, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist, und versetzt mit Kaliumferricyanid und Ferrocyanid. Natrium läßt sich in Silicaten durch Glühen mit Magnesiummetall nachweisen. Es wird durch verdünnte Salzsäure herausgelöst. — Gefäßangriff und -reinigung. Der Angriff auf Eisen ist bei Abwesenheit von Schwefel und Silicium ganz minimal. Schwefel bildet FeS, Silicium gibt zur Bildung eines Eisensilicides Anlaß, welches zu SiO_2 und Fe_2O_3 verbrennt. Man reinigt mit Wasser, Salzsäure oder Salpeterschmelze, eventuell mit Chloratzusatz oder mit Sandpapier. W. Hennig.

Über Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrisches Reagens stellten R. Belcher und T. S. West[1, 2, 3, 4] eingehende Untersuchungen an. Quecksilber(I)-salze wirken auf Eisen(III)-salze an sich nicht ein, in Anwesenheit eines Überschusses an Thiocyanat-Ionen findet aber glatte Reduktion zu Eisen(II)-salz statt. Das Reaktionsende ist an der Entfärbung der Lösung zu erkennen. Auf diese Umsetzung gründeten bereits F. R. Bradbury und E. G. Edwards[5] sowie W. Pugh[6] eine maßanalytische Methode der Eisenbestimmung. Pugh titrierte mit Quecksilber(I)perchloratlösung als Maßflüssigkeit an Stelle der von Bradbury und Edwards verwendeten Nitratlösung. Nach den Untersuchungen von Belcher und West[1] verläuft die Reaktion von Eisen(III)-salz sowohl mit Quecksilber(I)-nitrat als auch mit Quecksilber(I)-perchlorat in nicht zu stark saurer Lösung streng stöchiometrisch, vorausgesetzt, daß genügend Thiocyanat zugegen ist. Quecksilber(I)-nitratlösung ist aber besser geeignet als die Perchloratlösung. Man stellt die Maßflüssigkeit her, indem man etwas mehr als die theoretische Menge Quecksilber(I)-nitrat in 0,8 n Salpetersäure löst. Je nach der Menge des zu titrierenden Eisens können mit gleich gutem Erfolg 0,01 n bis 0,2 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösungen angewandt werden. Die Lösungen sind unbeschränkt haltbar und dies ist ein großer Vorzug gegenüber den sonst verwendeten $SnCl_2$- oder $TiCl_3$-Lösungen. Der Titer kann gravimetrisch durch Wägung als Hg_2Cl_2 oder maßanalytisch mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung (siehe unten) gestellt werden. — *Zur Eisenbestimmung* versetzt man die zu untersuchende Eisen(III)-Lösung (Sulfat oder Nitrat) mit je 10 ml 40%iger NH_4SCN-Lösung für je 100 mg Eisen (größere SCN^--Überschüsse haben keine nachteilige Wirkung) und verdünnt mit

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 260 (1951). Dept. of Chem., Univ. Birmingham.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 268 (1951).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 360 (1951).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 364, 472, 474 (1951).
[5] J. Soc. Chem. Ind. **59**, 96 T (1940).
[6] J. Chem. Soc. (London) **1945**, 588.

0,8 n Salpetersäure so weit, daß das Flüssigkeitsvolumen am Ende der Titration ungefähr 100 ml beträgt. Man titriert dann mit der $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung, bis die blutrote Farbe zu Orangefarbe verblaßt. Von da ab fügt man die Maßflüssigkeit tropfenweise in 15 sec-Abständen zu, bis die letzte Spur der Orangefärbung gerade verschwindet. Bei zu rascher Titration ergeben sich leicht zu hohe Resultate. Zu rasche Titration macht sich auch dadurch bemerkbar, daß sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Quecksilber(I)-rhodanid trübt. — In bezug auf den Einfluß von Fremd-Ionen ergaben die Versuche[1] folgendes: Wenn die HNO_3-Konzentration über 2,5 n steigt, färbt sich die Lösung nach beendeter Titration rasch wieder rot, bei weiter erhöhter Säurekonzentration verschwindet die Rotfärbung während des Titrierens überhaupt nicht mehr. Die zu titrierende Lösung soll also höchstens 2,5 n salpetersauer sein. Chlor-Ionen wirken sehr störend, deshalb darf die HCl-Konzentration 0,8 n nicht übersteigen. Vergrößerung des SCN^--Überschusses hebt die Störungen durch Chlorion zum Teil wieder auf. Von Metall-Ionen oder Anionen wirken alle starken Oxydations- oder Reduktionsmittel störend, ferner solche, die mit Thiocyanat stark gefärbte Reaktionsprodukte liefern (z. B. Bi, Co, Tl), oder die mit Eisen(III) Komplexe geben (F^-, $P_2O_7^{4-}$, $C_2O_4^{2-}$). Ohne störenden Einfluß sind u. a. Ag, Hg^{II}, Sn^{IV}, Fe^{II}, Mn^{II}, Zn, Ca, Ba, Sr, Ti^{IV}, Th, U^{VI}, Pb, Cd, Al, Cr^{III}, Ni, Be, Zr, W^{VI}, As^{V}, As^{III}, ClO_4^-, BO_2^-, PO_4^{3-}, Citrat, Formiat, Phthalat, Benzoat.

H. Schmidt.

Zur Mikrobestimmung von Eisen[2] in einem Bereich von 0,3—3,0 mg versetzt man eine bestimmte Menge 0,01 m Ferrialaun-Lösung mit 0,25 ml 40%iger Ammoniumthiocyanat-Lösung, verdünnt mit 0,8 m Salpetersäure auf etwa 10 ml und titriert unter Rühren mit 0,01 m Mercuronitrat-Lösung. Beim Erreichen des Endpunktes erfolgt die Zugabe des Reagenses tropfenweise alle 20 sec.

Quecksilber(I) läßt sich nach R. Belcher und T. S. West[3] auf indirektem Wege bestimmen, indem man die zu untersuchende Lösung mit Überschuß von Eisen(III)-Alaun reagieren läßt und nachher die unverbrauchte Menge von Eisen(III)-Ionen mit einer Standardlösung von Mercuronitrat zurücktitriert. Die Titration kann in Anwesenheit erheblicher Mengen Quecksilber(II) durchgeführt werden. Man muß nur darauf achten, daß in Anwesenheit von Quecksilber(II)-salz ausreichend Thiocyanat zugegen ist. 15 ml 40%ige NH_4SCN-Lösung genügen für die Titration von 25 ml Quecksilber(I)-nitrat-Lösung in Anwesenheit von 1 g Quecksilber(II) und bei Zugabe von 30 ml 0,1 m Eisenalaun-Lösung.

Oxydationsmittel können unter Zuhilfenahme von Quecksilber(I)-nitrat bestimmt werden, indem man sie mit einem Überschuß an Eisen(II)-Lösung versetzt und das gebildete Eisen(III) wie oben angegeben titriert[4]. Die Methode wurde angewandt zur Analyse von *Kaliumpermanganat*, *Kaliumpersulfat*, *Cer(IV)-sulfat*, *Natriumvanadat*, *Kaliumchlorat*, *Wasserstoffperoxyd* und *Kaliumbichromat*. Die letzte Substanz kann zum Einstellen der Mercuronitratlösung dienen. Die 0,1 n Eisensalzlösung wird hergestellt durch Lösen von Eisen(II)-ammoniumsulfat in 0,7 n Schwefelsäure. *Kaliumbichromat*. Man versetzt eine 0,1 n Bichromatlösung mit der doppelten Menge Eisensulfatlösung, gibt 10 ml 40%ige Ammoniumthiocyanatlösung zu und titriert mit Mercuronitratlösung. Am Endpunkt färbt sich die Lösung schwach grün. Auf genau die gleiche Art werden Cer(IV)-sulfat, Vanadat, Permanganat, Wasserstoffperoxyd bestimmt. — Bei der Bestimmung von

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 268 (1951).
[2] Belcher, R., u. T. S. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 472 (1951).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 474 (1951).
[4] Anal. chim. Acta Amsterdam **5**, 360 (1951).

Kaliumpersulfat wird die Lösung nach Zugabe von Eisenlösung auf 80° erwärmt, dann rasch gekühlt, mit Ammoniumthiocyanatlösung versetzt und wie oben titriert. — Zur Bestimmung von Kaliumchlorat wird die Lösung bei Siedehitze mit Ferrosalzlösung behandelt, dann rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt mit Thiocyanat versetzt und titriert. Die Zugabe von Thiocyanat darf erst nach vollständiger Reduktion von Chlorat-Ionen erfolgen.

Das Quecksilber(I)-nitratverfahren eignet sich auch zur *Bestimmung von Kupfer*[1]. Die Verfasser stellten fest, daß in Gegenwart eines Überschusses an Thiocyanat-Ionen Kupfer(II)-Ionen durch Eisen(II)-Ionen quantitativ reduziert werden. Das gebildete dreiwertige Eisen wird mit Mercuronitrat titriert. Eine Reduktion des dreiwertigen Eisens durch das einwertige Kupfer findet in Gegenwart des großen Thiocyanatüberschusses nicht statt. — Man versetzt eine 0,1 m $CuSO_4$-Lösung mit einem Überschuß an Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und gibt auf je 20 ml Kupferlösung 10 ml 40%iger Ammoniumthiocyanatlösung zu. Das Gemisch wird dann mit 0,1 m Mercuronitratlösung titriert. Eine sichtbare Adsorption von Ferrithiocyanat durch den Niederschlag findet nicht statt. Der Endpunkt ist auch in Gegenwart des gefällten Kupferthiocyanates scharf.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Anwendung des Extrahierens in der chemischen Analyse wird von A. K. Babko[2] gebracht. Die Extraktion besitzt eine große Bedeutung bei der Trennung einzelner Komponenten von zusammengesetzten Proben. Gegenüber der Fällung besteht der Vorteil, daß die Mitfällung ausgeschaltet ist. In einer Reihe von Fällen ist es durch die Extraktion möglich die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Bestimmung zu erhöhen. Die Trennung durch Extrahieren beruht hauptsächlich auf der Überführung einzelner Komponenten des Gemisches in Komplexverbindungen, welche in entsprechenden organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Extraktion ist daher abhängig von den Bedingungen des Mediums in der wäßrigen Phase, insbesondere von der Auswahl des Reagenses, dem p_H der Lösung und der Anwesenheit von Nebenelektrolyten. Außerdem besteht noch eine Abhängigkeit von den spezifischen Eigenschaften vor allem der chemischen Natur des Lösungsmittels. A. Trofimow.

Ternäre Mischungen von Alkohol, Äther und Wasser lassen sich nach H. W. Hodgson und I. H. Glover[3] mit Hilfe eines graphischen Verfahrens mit einer Genauigkeit von 0,2% bestimmen. Man wertet dabei die physikalischen Eigenschaften einmal des Siedepunkts und dann des Trübungspunkts beim Titrieren mit Dibutylphthalatlösung aus. Als Diagramm wird im Gegensatz zu dem sonst üblichen Dreiecksverfahren ein rechtwinkliges Koordinatensystem benutzt, auf dem die Ordinate die Prozente des Wasserwerts und die Abscisse die Prozente des Äthergehalts trägt, während die dritte Komponente Alkohol durch Differenzbestimmung gefunden wird.

Den hauptsächlich vom Wassergehalt beeinflußten Trübungspunkt bestimmt man, indem man 10 ± 0,1 g des zu prüfenden Musters in einem trockenen Erlenmeyer-Kolben mit Thermometer im Seitenarm sowie 10 ml 1%ige alkoholische Dibutylphthalatlösung, die mit Wasser auf das spezifische Gewicht 0,8070 ± 0,0002 bei 15,5° eingestellt wurde, einpipettiert, zunächst bei 19° bis zum Trübungspunkt titriert, dann auf 20 ± 0,1° erwärmt und die wieder klar gewordene Lösung erneut tropfenweise zum endgültigen Trübungspunkt titriert.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 364 (1951).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 527 (1950) [Russisch].

[3] Analyst **76**, 635 (1951). British Oxygen Company Ltd. London SW. 19.

Für die Bestimmung des für den Äthergehalt maßgebenden Siedepunkts benützt man eine 4–5 mm weite U-Röhre (s. Abb. 1), deren einer Schenkel *B* in der Mitte wellenförmig gestaucht und im oberen Teil von *E* bis *H* zu einer 1 mm weiten Capillare verengt ist; sie trägt an diesem Ende den vakuumdichten Absperrhahn *C*.

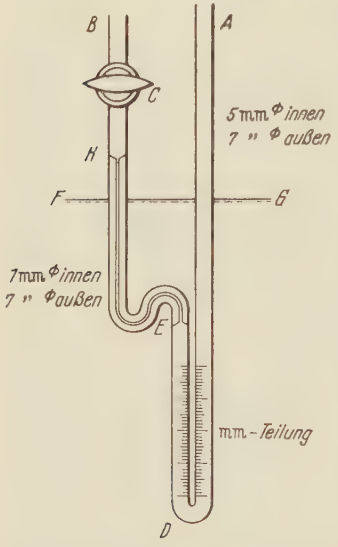

Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes nach Hodgson und Glover.

An der unteren Vereinigung *D* sind die beiden Schenkel miteinander entsprechenden 40 mm-Teilungen versehen. Man füllt nun die Röhre mit trockenem Quecksilber etwa halbvoll und verteilt es gleichmäßig um *D* auf beide Schenkel, indem man es, durch Anschluß bei *B* an eine Vakuumleitung, bis zum Hahn *C* hochsaugt, dann den Hahn schließt und das Vakuum bei *A* anschließt. Unter gleichzeitigem Erwärmen befreit man das Quecksilber von Luft, die beim Ende *C* zurückbleibt, und läßt es nach Aufheben des Vakuums bei *A* wieder bis *C* hochsteigen. Jetzt gibt man mittels Capillarpipette 2 Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf das Quecksilber bei *D* und läßt diese durch Neigen der Röhre im Schenkel *B* bis *E* hochsteigen, wo sie nur mehr durch den Capillarfaden von Quecksilber von der abgesperrten Luft bei *C* getrennt ist. Dann taucht man die Röhre bis zur Linie *G*/*F* in ein Wasserbad und erwärmt, die Temperatur zuletzt nur um 1°/min steigernd, bis zum Sieden der Lösung, wo der Dampfdruck genau 760 mm beträgt, der aus der Differenz der Quecksilberniveauhöhen in Beziehung zum herrschenden Barometerstand bestimmt wird.

Ein Diagramm der so ermittelten Kurvenscharen ist im Original zusammen mit den zugrundeliegenden Tabellenwerten wiedergegeben, wobei auf einzelne Anormalitäten im Kurvenverlauf aufmerksam gemacht wird. H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. Henry A. Lepper unter Mitwirkung von H. J. Fisher, E. L. Griffin, W. F. Reindollar, J. W. Sale, F. H. Wiley und M. Lapp Otis: *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.* 7. Auflage. 910 Seiten mit 73 Abbildungen. Herausgegeben von Association of Official Agricultural Chemists, Washington 1950. Preis 55,— DM.

Das Buch enthält die Methoden, die einschließlich der Tagung der A.O.A.C. im Jahre 1949 von diesem Verbande vorläufig oder endgültig angenommen worden sind. Dabei werden sowohl Methoden zur Untersuchung der Düngemittel und Böden als auch der Lebensmittel, Gebrauchsgegenstände, Gifte usw. besprochen. Selbst die Bestimmung der Radioaktivität sowie der Nachweis einer Reihe von Mikroorganismen werden besprochen. Zur Verminderung der Seitenzahl werden vielfach Abkürzungen benutzt, die denen der Chemical Abstracts entsprechen.

Zunächst wird die Probenahme, dann die Vorbereitung der Probe und schließlich ihre Untersuchung besprochen. Ein Hinweis auf die wichtigere Literatur am Schluß der einzelnen Abschnitte erleichtert das Aufsuchen der Originalarbeiten. Die Darstellung ist übersichtlich und klar, die Ausstattung ist vorzüglich. Das Buch verdient daher als anerkannter Überblick über amerikanische Arbeitsmethoden weite Verbreitung. A. Gehring.

Atmosphärische Luft. *Über den Nachweis gasförmiger Verunreinigungen der Luft* berichten M. Shepherd, S. M. Rock, R. Howard und J. Stormes[1]. Sie untersuchten in Weiterführung einer von M. Shepherd[2] entwickelten Methode den Rauchnebel („smog") von Los Angeles. I. Zunächst wird eine ausreichende Luftmenge (durchschnittlich 200 Liter) durch einen mit flüssigem Sauerstoff gekühlten, zuvor ausgeglühten Glaswollestopfen, welcher zwischen Innen- und Außenwand einer Kühlfalle angebracht ist, hindurchgesaugt (etwa 1 Liter pro Minute). Der Glaswollestopfen ist erforderlich, weil sonst die zu kondensierenden Stoffe in Form feinster Kriställchen vom Luftstrom durch die Kühlfalle transportiert werden. Anschließend wird erst unter Kühlung mit flüssigem Sauerstoff bei 50 mm Druck und dann bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter einem Druck von 0,1 mm 2 min lang evakuiert, um absorbierte oder occludierte Luft zu beseitigen. II. Bei den vorliegenden Versuchen diente dann die in einen Aluminiumblock eingebrachte Kühlfalle selber als Destillationsgefäß für das Konzentrat. In Schritten von 2—10° C wurde die Temperatur allmählich gesteigert und das jeweilige Destillat direkt einem analytischen *Massenspektrometer* zugeführt. Speziell bei den höheren Temperaturen entsteht die Schwierigkeit, daß eine geringe Temperaturerhöhung nur eine sehr geringe Destillatmenge liefert, während eine etwas größere bereits eine solche Menge von Molekülsorten liefert, daß infolge Überlagerung nicht mehr alle identifiziert werden können. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der großen Menge des kondensierten Kohlendioxyds. Die Autoren beseitigten dasselbe durch Sorption an Ascarit bzw. nahmen auch das Spektrum der gleichen Substanz vor und nach Entfernung des CO_2 durch Ascarit auf. III. Die Gesamtmenge der gasförmigen Verunreinigungen betrug etwa 0,5 Teile pro 1 Million während eines typischen Los Angeles-smog. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,0001 Teile je Million für eine Luftprobe von 100 Litern. Durch Vergrößerung der Luftmenge und apparative Verbesserungen kann man bis zu 0,000001 Teilen je Million kommen. Die folgenden Verunreinigungen wurden mit Sicherheit nachgewiesen: *Acetylen, Butan, (Aceton), Pentan, Benzol, Toluol, Xylol,* (bzw. auch *Äthylbenzol*) CCl_4, *Trichloräthylen, NO und* SO_2. Ferner wurden organische Verb. mit Heteroatomen (Sauerstoff und NO_2-Gruppe) mit Sicherheit nachgewiesen. NO_2, sehr wahrscheinlich anwesend, bereitet speziell bei der massenspektrometrischen Analyse Schwierigkeiten. In die Kategorie der wahrscheinlich identifizierten Stoffe fallen Äthylen, Äthan, Propylen, Propan sowie Kohlenwasserstoffe der Reihen C_5H_8, C_5H_{10}, C_6H_{10}, C_6H_{12} usw. bis C_8H_{18}, sowie Aromaten der Masse 120. — Bezüglich Einzelheiten bei der Auswertung der Massenspektren und bezüglich der Bestätigung der gefundenen Zusammensetzung durch den Pflanzenversuch muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Schmidt.

Zur Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylolen in Fabrik- und Laborluft nehmen J. Bouillot und A. Berton[3] die Ultraviolettspektren auf und vergleichen sie

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1431 (1951). Nat. Bur. of Standards, Washington, D. C. Consol. Engin. Corp., Pasadena, Calif.

[2] Shepherd, M., Proc. First U.S. Technical Air Pullution Conference, Washington, D.C., May 1950.

[3] Chim. anal. **33**, 261 (1951).

mit denen von reiner Luft unter Zusatz definierter Mengen Benzol usw. Es sind noch 0,01 g Benzol, 0,05 g Toluol und 0,1 g Xylol je m^3 zu erfassen. Benzol wird charakterisiert durch enge Banden, deren intensivste die Wellenlänge 2667, *2588*, *2528*, *2470* und 2415 Å haben, Toluol hat vor allem ein intensives Dublett von *2630* und 2636 Å und mit dem Benzol gemeinsam eine Bande von 2667 Å; die Xylole besitzen Gruppen charakteristischer Banden mit Feinstruktur zwischen 2721 und 2703 Å. Benzol, Toluol und Xylol in Lösung werden durch Vergleich mit bekannten ätherischen Lösungen dieser Stoffe bestimmt. Aus viscosen Lösungen von Kautschuk, Cellulose usw. werden die flüchtigen Lösungsmittel zweckmäßig abdestilliert. Die mit Benzol am häufigsten gemeinsam gebrauchten Lösungsmittel, wie organische Acetate, Chlorderivate von Äthylen, CCl_4, Alkohole, Äther sind in dem in Betracht kommenden Spektralbereich lichtdurchlässig und stören erst in Konzentrationen, die praktisch nicht vorkommen. Die einzige stark störende Verbindung ist Furfurol, das durch fraktionierte Destillation von Benzol usw. zu trennen ist. — Zur Durchführung der Bestimmung dienen Röhren von 5 m Länge, die etwa 1 Liter fassen, beiderseits durch Quarzfenster abgeschlossen sind und 2 Glashähne besitzen, durch die Gas ein- und abgeleitet werden kann. Außerdem ist ein Quecksilbermanometer an den Röhren angebracht. Das parallel gerichtete Licht einer Ultraviolettlampe wird durch die Röhren geleitet und geht dann in einen Spektrographen. Bei einer Spaltbreite von 0,1 mm wird 40 sec lang belichtet. Die Röhren werden zunächst mit einer Ölpumpe auf 0,1 mm Hg-Druck oder weniger evakuiert, dann läßt man die zu untersuchende Luft aus einem Vorratsgefäß, das auf ähnliche Art gefüllt wurde, einströmen. Wenn nicht mehr als 1 mg Liter Benzol und Homologe zugegen sind, besteht keine Gefahr der Kondensation. Man nimmt auf dieselbe Platte das Spektrum reiner Luft auf, der man 0,1 g C_6H_6 je Kubikmeter zugesetzt hat und vergleicht die Intensitäten mit freiem Auge. Diese Bestimmung genügt meist, da Luft mit weniger als 0,1 mg Liter Benzol nicht mehr als gefährlich beim Atmen anzusehen ist. Für genaue Messungen ist ein Photometer notwendig. Von flüssigen Proben läßt man 25 mm^3 in einem evakuierten Rohr verdampfen und mißt dann wie angegeben.

Das Verfahren eignet sich auch zur *Bestimmung von CS_2, Anilin, Chlorbenzolen, Chlorderivaten des Naphthalins* usw., die heute häufig in der Industrie Anwendung finden. W. Dewald.

Colorimetrische und nephelometrische Mikromethoden zur Bestimmung schädlicher Stoffe in der atmosphärischen Luft beschreiben N. G. Poležaev, V. V. Girina und T. E. Laktionova[1]. *Die Bestimmung von Chlor* erfolgt durch Absorption in 0,1 n Lauge, wobei Hypochlorit und Chlorid gebildet werden. Nach der Reduktion des Hypochlorits mit 0,2 n Natriumsulfit-Lösung zu Chlorid und Oxydation des Sulfitüberschusses mit H_2O_2 wird die Lösung mit 3 n Salpetersäure angesäuert und die Chlor-Ionen werden nephelometrisch als Silberchlorid bestimmt. Man leitet die zu untersuchende Luft durch 2 mit je 2 ml Absorptionslösung gefüllte Gefäße mit einer Geschwindigkeit von 60 l Std. Bei einem Chlorgehalt von 0,1 mg/m^3 werden 20 Liter Luft, bei 0,03 mg m^3 66 Liter Luft durchgeleitet. Die Lösungen werden nun mit Wasser auf 2 ml aufgefüllt und in 2 getrennte Mikrogläschen gebracht. Gleichzeitig wird in gleichgroßen Gläschen eine Skala von 0—0,01 mg Chlor hergestellt. Man gibt dann in jedes Gläschen 0,1 ml 0,2 n Sulfitlösung, nach 5 min 0,15 ml 0,2 n H_2O_2, nach weiteren 5 min 5 Tropfen 3 n Salpetersäure und dann 5 Tropfen 10%ige Silbernitratlösung. Die Nephelometrierung wird nach 15—20 min durchgeführt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cl_2 und HCl in der Luft wird vor den Absorptionsgefäßen ein mit fein zerkleinerten Glas-

[1] Gig. i. San (Hyg. u. Sanitätsw.) **1951**, H. 8, 15 [Russisch].

scherben und 0,5 ml gesättigter Silbernitratlösung in 3 n Salpetersäure gefülltes Gefäß vorgeschaltet. In letzterem Fall wird der erhaltene Chlorwert durch 0,75 geteilt. Die Empfindlichkeit beträgt 0,002 mg in Nephelometriervolumen. - *Zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff* wird eine alkalische Natriumarsenat-Lösung verwendet. Das gebildete Sulfosol gibt mit Silbernitrat gelbbraunes Silbersulfid (Ag_2S), dessen Farbintensität colorimetriert wird. Man leitet die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 15 l Std durch 2 mit je 2 ml 0,2%iger Lösung von Natriumarsenat in 0,5%igem Ammoniumacetat gefüllte Gefäße, wobei bei einem H_2S-Gehalt von 0,015 mg pro m^3 27 Liter und bei 0,05 mg/m^3 8 Liter Luft genommen werden. Zur Analyse werden aus jedem Absorptionsgefäß 1 ml Lösung entnommen und mit 1 Tropfen 1%iger Silbernitrat-Lösung in 10%iger Schwefelsäure versetzt. Man vergleicht die Farbintensität nach 15—20 min mit Standardlösungen. Die Empfindlichkeit der Bestimmung beträgt 0,0002 mg im Colorimetriervolumen. — *Zur Bestimmung von SO_2* wird die zu untersuchende Gasprobe von 16 Liter durch 2 mit je 2 ml 4%iger Kaliumchlorat-Lösung beschickte Gefäße geleitet, wobei Schwefelsäure gebildet wird, die mit 10%iger Bariumchlorid-Lösung gefällt wird. Die dabei entstehende Trübung von gebildetem Bariumsulfat wird nephelometrisch bestimmt. Empfindlichkeit der Reaktion 0,002 mg im Reaktionsvolumen. — *Die Bestimmung von Blei* erfolgt nephelometrisch als Bleichromat. Es werden 3000 Liter Luft mit einer Geschwindigkeit von 15—20 Liter pro Minute durch 0,5 g Watte geleitet, die man vorher 15 min mit siedender 3%iger Essigsäure behandelt und bei 60° getrocknet hat. Die Watte wird nach dem Durchleiten der Luft mit 15 ml 3%iger Salpetersäure 30 min auf dem Wasserbad erwärmt, dann ausgedrückt und mit 30 ml heißem Wasser gewaschen. Die saure Lösung wird eingedampft, der Rückstand 4mal mit je 0,5 ml heißer Acetat-Lösung (1%ige Natriumacetat-Lösung in 1%iger Essigsäure) behandelt unter gleichzeitiger Filtration. 1 ml Lösung und Standardlösungen werden mit 1 Tropfen 1%iger Kaliumchromat-Lösung versetzt und die Trübung wird nach 20 min nephelometriert. Die Empfindlichkeit beträgt 0,001 mg. — *Die Bestimmung von Quecksilber* erfolgt colorimetrisch auf Grund der Färbung des Komplexniederschlages $CuJ \cdot HgJ_2$. Man leitet die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 90—100 l/Std durch 2 Mikrogefäße mit 2 Wattepropfen von 2 mg, welche die Quecksilberdämpfe zurückhalten. Vor der Watte im einlaufenden Teil des Gefäßes befinden sich Jodkristalle, vor welchen nochmals ein Wattepfropfen angebracht wird. Nach der Probeentnahme wird das aufgefangene Hg mit 1 ml 0,25%iger Jodlösung in 3%iger Kaliumjodid-Lösung in 2 getrennte Mikroreagensgläser ausgewaschen. Man versetzt diese Lösungen und entsprechende Standardlösungen mit je 0,8 ml Lösung, bestehend aus 1 Vol.-Teil 7%iger $CuCl_2$-Lösung und 5 Vol.-Teilen 2,5 n Natriumsulfit-Lösung. Nach der Fällung wird die klare Lösung abgegossen und durch Vergleich der Farbintensität der Hg-Gehalt ermittelt. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,00005 mg im Colorimetriervolumen.

Zur Bestimmung von Erzstaub in der Luft saugen N. J. Stognij und P. M. Marner[1] die Luft durch Watte, deren Aschegehalt vorher bestimmt worden ist. Die Watte (0,3—0,4 g) wird mit einem Druck von 100 mm Wassersäule in ein passendes Glasgefäß eingedrückt. Das Filter mit dem Erzstaub wird in einem Porzellantiegel abgewogen und verbrannt. Der Aschrückstand wird 1 Std bei 800° geglüht und nach dem Abkühlen ausgewogen. Die Methode ist naturgemäß nur in den Fällen anwendbar, wo die chemische Zusammensetzung des Rückstandes durch das Glühen nicht geändert wird. Nach der Methode können bei einer Bestimmungsdauer von 2—2,5 Std noch 1 mg Erzstaub in 1 m^3 Luft bestimmt werden. —

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 367 (1950) [Russisch].

I. L. Pejsachov schlägt bei der anschließenden Kritik der angeführten Methode vor, bei geringem Staubgehalt die Filtration der Luft oder des Gases durch ein aschefreies Filter vorzunehmen und anschließend das Filter zu veraschen. Durch Papierfilter kann man größere Luftproben in der Zeiteinheit saugen und dadurch die Analyse beschleunigen und genauer gestalten. Die Vorrichtung besteht aus einem Trichter, auf welchem ein Papierfilter aufgespannt ist. Die zu untersuchende Luft wird durch dieses Filter, das als Membrane dient, geleitet.

Die Nickelbestimmung in der Luft nach M. S. Bychovskaja[1] beruht auf der Reaktion von Nickel mit Dimethylglyoxim. Die Adsorption des Nickelaerosols erfolgt mit hydrophiler Watte, Glaswolle oder Filterpapier. Eisen, Kupfer und Kobalt stören die colorimetrische Nickelbestimmung bei Mengen über 20 μg in 10 ml Analysenprobe und geben erhöhte Resultate. Durch Ausschütteln des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform ist es möglich, geringe Mengen Nickel von bedeutenden Mengen von Kupfer und Eisen zu trennen. Kobalt kann dabei nicht isoliert werden und stört daher die Nickelbestimmung. — Man leitet die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 8—10 l min durch eine mit Sorbenten gefüllte Vorrichtung. Der Sorbent wird hierauf bei 50—60° in einem Becherglas erschöpfend mit 20%iger Salpetersäure behandelt. 3 ml Lösung werden in einem Colorimetrierglächen mit 0,2 ml 3%iger Ammoniumpersulfatlösung oder 1%iger alkoholischer Jodlösung und 0,5 ml 20%iger Seignettesalzlösung versetzt. Man neutralisiert mit 40%iger Natronlauge oder konz. Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaktion bzw. beim Arbeiten mit Jodlösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und gibt unter Rühren 0,5 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung in 5%iger Natronlauge zu. Nach 10 min wird die Farbintensität visuell oder photocolorimetrisch mit gleichzeitig hergestellten Standardlösungen verglichen. Die kleinste noch zu bestimmende Nickelmenge beträgt hierbei 0,5—1 μg im Colorimetriervolumen. Eisen stört bei Mengen bis 20 μg nicht, bei Mengen von 100 μg werden erhöhte Resultate erhalten. Zur Trennung von Eisen und Kupfer wird das gebildete Nickeldimethylglyoxim 2mal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird zur Trennung von Kupfer mit 5%igem Ammoniak behandelt. Das in Chloroformextrakt befindliche Nickeldimethylglyoxim wird mit 5%iger Salzsäure zersetzt, wobei Nickel in die salzsaure Lösung übergeht. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und die colorimetrische Bestimmung wie oben durchgeführt. Auf diese Art können Eisen und Kupfer in Mengen von 200 und 500 μg sehr gut von geringen Mengen Nickel getrennt werden. Die Grenzkonzentration des noch zu bestimmenden Nickels beträgt hierbei 3 μg in 10 ml Lösung.

A. Trofimow.

Wasseruntersuchung. *Die Methode der Härtebestimmung in Trink- und Brauchwässern von* G. Gad und M. Manthey[2] gibt nach Untersuchungen von E. Möhlau[3] Werte, die mit den nach der exakten Methode von Legler-Friese-Meyer und der Seifenmethode von Boutron-Boudet erhaltenen Zahlen befriedigend übereinstimmen. Das Verfahren von Gad und Manthey ist demnach für Untersuchungen in der technischen Laboratoriumspraxis geeignet. Zu berücksichtigen ist, daß größere Mengen Magnesium-Ion, die z. B. in aufbereiteten Wässern vorkommen können, beträchtliche Fehler verursachen. Der Verf. gibt eine ausführliche Vorschrift zur Herstellung einer Standard-Härtelösung und zur Einstellung der $Na_4P_2O_7$-Maßflüssigkeit auf diese Lösung. A. Kurtenacker.

---

[1] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1951**, H. 11, 28 [Russisch].

[2] Gesundheitsingenieur **69**, 196 (1948); vgl. diese Z. **132**, 441 (1951).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **90**, 365 (1951). Hygien. Unters.-Anst. Dresden.

Zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs geben H.-J. Meyer und Charlotte Brack[1] folgende vereinfachte o-Tolidinmethoden an: Reagenzien: $K_2Cr_2O_7$-Lösung. 1 ml = 0,0025 mg O_2: 2,7 g $K_2Cr_2O_7$ werden mit Wasser und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure auf 1 l gelöst. — $K_2Cr_2O_7/CuSO_4$-Lösung. 1 ml = 0,00025 mg O_2: Man löst 0,3 g $K_2Cr_2O_7$ und 1,5 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 800 ml Wasser, gibt 1 ml konz. H_2SO_4 zu und füllt auf 1 l auf. — o-Tolidin-Lösung: 1 g o-Tolidin löst man in 800 ml siedendem Wasser und 150 ml 25%iger Salzsäure, kocht auf und füllt nach dem Auskühlen mit Wasser zu 1 l auf. Von dieser Lösung werden je 20 ml mit 150 ml 25%iger Salzsäure und Wasser auf 1 l aufgefüllt. — *Analysenvorschrift*: 1. Bei Sauerstoffgehalten über 3 mg/l füllt man eine Sauerstoffflasche von 110—130 ml Inhalt mit dem zu untersuchendem Wasser und setzt 2 NaOH-Plätzchen und 8 Tropfen 80%iger $MnCl_2$-Lösung zu. (Wenn Störungen durch Kolloide auftreten, nimmt man 3 Tabletten NaOH und 0,5 ml gesättigte $MgCl_2$-Lösung und läßt dann erst $MnCl_2$-Lösung zutropfen.) Nach Absetzen fügt man 3 g $KHCO_3$ zu und schüttelt 5 min. Man pipettiert vor dem Absetzen des Niederschlags schnell 5 ml in einen Colorimetercylinder von 100 ml Inhalt, füllt mit verdünnter o-Tolidin-Lösung auf 100 ml auf, mischt gut, läßt 5 min stehen und verwendet 50 ml davon zum Farbvergleich. Ins zweite Colorimetergefäß füllt man 50 ml Wasser und gibt $K_2Cr_2O_7$-Lösung zu, bis Farbgleichheit besteht. — 2. Bei Sauerstoffgehalten von 0,3—3 mg/l nimmt man statt der $K_2Cr_2O_7$-Lösung die $K_2Cr_2O_7$ $CuSO_4$-Lösung zum Farbenvergleich. — 3. Bei Sauerstoffgehalten unter 0,3 mg/l bringt man 50 ml des zu untersuchenden, mit $KHCO_3$ behandelten Wassers nach gutem Umschütteln in den einen Colorimetercylinder und füllt mit der verdünnten o-Tolidin-Lösung auf 100 ml auf. Die Lösung wird mehrmals umgegossen, bis fast alle Kohlensäure entwichen ist. Dann bringt man wieder 50 ml in den Cylinder und fährt wie unter 2. beschrieben fort.

1 ml Vergleichslösung entspricht nach 1. 1 mg O_2/l, nach 2. 0,1 mg O_2/l, nach 3. 0,01 mg O_2/l. W. Dewald.

Die Methode von A. Splittgerber, K. R. Müller und E. Reling[2] *zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs* mit o-Tolidin ist Gegenstand einer Polemik zwischen M. Zimmermann und A. Splittgerber[3]. Für die Durchführung der Bestimmung bringt die Polemik nichts Neues. A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von geringen Spuren Selen in natürlichen Wässern gründen J. L. Lambert, P. Arthur und Th. E. Moore[4] auf die Oxydation von Jodid-Ion durch selenige Säure zu Jod, dessen Menge auf 4 verschiedene Arten festgestellt werden kann, nämlich 1. durch Messung der Lichtabsorption der J_3^--Lösung bei 352 mμ; 2. durch Messung der linearen Jodstärkefarbe bei 615 mμ; 3. durch Vergleich der linearen Jodstärkefarbe mit beständigen anorganischen Farbstandards und 4. durch Filtration des zur Koagulation gebrachten Jod-Stärkekomplexes und Messung der Farbe des erhaltenen Tüpfels. Die Verfahren gestatten, 0,1—5,0 Teile Selen in 1 Million Teile Wasser ohne vorhergehendes Konzentrieren zu bestimmen (0,5 Teile Selen in 1 Million Teile Wasser machen das Wasser wegen der Giftigkeit des Selens bereits zum Genuß ungeeignet.)

Reagenzien: 5%ige Cadmiumjodidlösung wird zur Entfernung von Jod 15 min vorsichtig gekocht und in einer braunen Flasche aufbewahrt. — Cadmiumjodid-

[1] Chem.-Ing. Techn. **22**, 545 (1950).

[2] Chem. Ing. Techn. **22**, 542 (1950); vgl. diese Z. **134**, 390 (1951).

[3] Chem. Ing. Techn. **23**, 581 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **23**, 1101 (1951). Oklahoma Agricult. a. Mechanical College, Stillwater, Okla.

Linearstärkereagens wird nach P. Arthur, T. E. Moore und J. L. Lambert[1] und J. L. Lambert[2] hergestellt.

Selenbestimmung in Wässern mit normalem Salzgehalt und niedrigem Gehalt an organischer Substanz: Ist das Wasser jodhaltig, so versetzt man 20 ml davon in einem Scheidetrichter mit 4 ml 12 n Schwefelsäure und 4 Tropfen Bromwasser, leitet 2—3 min CO_2 durch und fügt noch soviel Bromwasser zu, daß der Tetrachlorkohlenstoff bei der ersten Extraktion braun gefärbt wird. Man extrahiert dann 3 mal mit 5 ml-Portionen von Tetrachlorkohlenstoff unter Durchleiten von CO_2, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten. 10 ml der jodfreien wäßrigen Schicht oder 10 ml eines von vornherein jodfreien Wassers, die man mit 2 ml 12 n Schwefelsäure versetzt hat, bringt man in eine Proberöhre, setzt je 1 ml gesättigter KBr-Lösung und 1%iger Natriumhypochloritlösung zu, verschließt lose mit einem Glasstopfen, erhitzt 1 Std im siedenden Wasserbad, versetzt dann mit 1 ml gesättigter Natriumnitritlösung und nach 10 min langem Durchleiten von CO_2 mit 1 ml gesättigter Harnstofflösung. Durch kurzes Verstärken des CO_2-Stroms bringt man die Flüssigkeit von der Glaswand zum Abfließen, setzt dann 1 ml gesättigter Weinsäurelösung, 1 ml 85%ige Phosphorsäure, 1 ml 12 n Schwefelsäure und 2 ml 90%ige Ameisensäure zu und leitet noch 10 min lang CO_2 durch. Nun versetzt man entweder mit 1 ml 5%iger Cadmiumjodidlösung und mißt nach 5 min langem, sehr langsamem Durchleiten von CO_2 die optische Dichte bei 352 mμ, oder man fügt 1 ml Cadmiumjodid-Linearstärkereagens zu und mißt nach 5 min langem Durchleiten eines langsamen CO_2-Stroms die optische Dichte bei 615 mμ. Man kann die Farbe der letzten Lösung auch mit Farbstandardlösungen vergleichen, die man durch Lösen von 19,75 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 0,036 g K_2CrO_4 in 14%igem Ammoniak, Auffüllen mit diesem auf 100 ml und weiterem Verdünnen mit steigenden Mengen 7%iger Ammoniaklösung erhält.

Wässer, die mehr als die normale Menge an Eisen, anderen Salzen und organischer Substanz enthalten, oder die stark gefärbt sind, müssen vor der Farbmessung destilliert werden. Dies geschieht zweckmäßig, nachdem man wie oben angegeben mit gesättigter KBr-Lösung, 1%iger Natriumhypochloritlösung versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt hat. Man destilliert, bis nur Schwefelsäure im Destillierrohr zurückbleibt. Das Destillat wird in einer eisgekühlten Proberöhre aufgefangen, die mit 2 ml 12 n Schwefelsäure beschickt ist. Da während der Destillation ein geringer Verlust an Selen stattfindet (was sich besonders bei geringen Gehalten bemerkbar macht), verwendet man hier am besten Eichkurven, die mit unter gleichen Bedingungen destillierten Lösungen von seleniger Säure gewonnen wurden.

Starke Mineralsäuren bringen den Linear-Stärke-Jodkomplex zur Koagulation. Diese Tatsache verwendet man als Grundlage für eine höchst empfindliche quantitative Bestimmung, vorausgesetzt, daß alle störenden Einflüsse (wenn nötig durch Destillation) ausgeschaltet sind. Selbst nur in Spuren verhandene oxydierende Substanzen stören. Ausführung der Methode ist die gleiche wie oben beschrieben, lediglich der Zusatz von Weinsäure entfällt. Nach Zusatz von Linear-Stärke-Cadmiumjodidreagens wird durch ein mit Bariumsulfat imprägniertes Filter filtriert[3]. Vergleich der so erzielten Farbflecke erfolgt mit einer Vergleichsskala von Flecken mit einem Bereich von 0,03 –0,20 Teilen Selen je Million in Abständen von 0,03 Teilen je Million. H. Schmidt.

---

[1] J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3260 (1949); vgl. diese Z. **131**, 281 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 1247 (1951); vgl. diese Z. **136**, 299 (1952).
[3] Lambert, J. L., T. E. Moore and P. Arthur, Anal. Chemistry **23**, 1193 (1951).

Für die Fluorbestimmung im Trinkwasser verbesserte JOHANNA P. BOONSTRA[1] die Methode von J. M. SANCHIS[2], die auf der Entfärbung einer Zirkon-Alizarinlösung durch Fluorionen beruht. Das von SANCHIS verwendete Reagens enthält auf 4 Mole Zirkonsalz 1 Mol Alizarin, während theoretische Überlegungen und Versuche von BOONSTRA ergaben, daß gerade umgekehrt ein Überschuß an Alizarin gegenüber dem Zirkonsalz zugegen sein muß. Auf 1 Mol Zirkonsalz sollen mindestens 6 Mole Alizarin entfallen. Die Farbe ist dann viel tiefer als beim umgekehrten Verhältnis, demnach ist auch die Farbschwächung bzw. die Empfindlichkeit etwa 6mal so groß wie bei SANCHIS. Im Bereich von 0—200 μg F/100 ml ist die Eichkurve bei 530 mμ eine Gerade (bei SANCHIS ist sie eine gekrümmte Kurve). Das freie Alizarinsulfonat stört nicht, da es bei 530 mμ nicht absorbiert. Mann kann als kleinste Menge 50 μg Fluor/Liter bestimmen. Die Genauigkeit beträgt etwa 2%. Phosphat stört in Mengen unter 4 mg P_2O_5/Liter nicht, größere Mengen kommen in Trinkwasser kaum vor.

Reagens. Man stellt zwei Lösungen her, nämlich a) eine Lösung von 0,644 g $ZrOCl_2 \cdot H_2O$ in 500 ml Wasser und b) eine Lösung von 4,104 g Alizarinrot-S in 3000 ml Wasser. 150 ml Lösung b mischt man in einem 250 ml-Kolben mit 25 ml Lösung a, füllt mit einem Gemisch von gleichen Teilen 4 n Schwefelsäure und 4 n Salzsäure zur Marke auf und läßt über Nacht stehen. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man versetzt 0—20 ml einer Standard-NaF-Lösung (0—0,200 mg F) in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Reagens, füllt mit Wasser zur Marke auf, bringt in einen 250 ml-Kolben, erhitzt rasch bis nahe zum Sieden (nicht kochen!), läßt abkühlen und mißt die Farbe nach 4 Std im Spektrophotometer bei 530 mμ. — *Bestimmung im Trinkwasser.* In einen 100 ml-Meßkolben pipettiert man 10 ml Reagens, füllt mit dem zu bestimmenden Wasser zur Marke auf und verfährt weiter wie bei Aufstellung der Eichkurve. Das zu untersuchende Wasser soll den gleichen p_H Wert besitzen wie die Standard-Fluoridlösung. A. KURTENACKER.

R. D. GABOVIČ[3] verwendet *für die Bestimmung des Fluorgehaltes im Trinkwasser* ebenfalls die Zirkon-Alizarin-Methode und gibt die Empfindlichkeit mit 0,05 mg Fluor in 1 Liter, die Genauigkeit mit ± 5—10% an. — *Zirkon-Alizarinreagens.* Man mischt 10 ml einer 0,74%igen Zirkonnitrat-Lösung mit 20 ml Wasser, setzt tropfenweise 10 ml 0,15%iger Na-Alizarinmonosulfonat-Lösung zu, verdünnt auf 200 ml und läßt über Nacht stehen. Vor Gebrauch wird die Lösung mit dem gleichen Volumen 2,1 n Schwefelsäure versetzt und 15—30 min stehen gelassen. — *Bestimmung.* Man stellt eine Standardskala her durch Verdünnen von NaF-Lösung (1 mg F/ml), wobei die einzelnen Proben 0—0,12 mg Fluor in 100 ml Lösung enthalten. 90 ml des zu untersuchenden Wassers werden mit 0,1 n Salpetersäure neutralisiert und auf 100 ml verdünnt. Man versetzt dann die Analysenlösung und die einzelnen Standardlösungen in Colorimetriercylindern mit 10 ml Farblackreagens, läßt 12—18 Std in einem kühlen dunklen Raum stehen und vergleicht dann die Farben gegen einen weißen Hintergrund. Bei einem Fluorgehalt von weniger als 0,1—0,2 mg/l wird das Wasser mit 0,1 n Natronlauge alkalisch gemacht, die Lösung eingeengt, Fluor abdestilliert und das Destillat colorimetriert. Chloride stören bis 250 mg/l die Bestimmung nicht, bei höherer Konzentration werden zu niedrige Werte erhalten, und zwar um 0,1 mg/l auf je 100 mg Chlorid. Sulfate geben bei mehr als 500 mg/l etwas erhöhte Ergebnisse. Nitrate und Phosphate

[1] Rec. Trav. chim. Pays Bas (Amsterd.) **70**, 325 (1951).

[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **6**, 134 (1934); vgl. diese Z. **108**, 440 (1937); **112**, 281 (1938).

[3] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) **10**, 17 (1951) [Russisch].

stören die Bestimmung nicht, während Aluminium bei mehr als 0,5 mg/l die Resultate stark herabsetzt. Bei Anwesenheit von organischen Verbindungen und H_2S muß das Wasser vorher mit aktiver Kohle geschüttelt werden. Die colorimetrische Bestimmung wird um 20% empfindlicher, wenn das saure Zirkon-Alizarin-Reagens hergestellt wird durch Mischen von 200 ml der Zirkon-Alizarin-Lösung, 160 ml 2,3 n Salzsäure und 100 ml 2,5 n Schwefelsäure. Diese Lösung ist weniger chloridempfindlich. — *Durchführung der Destillation.* In dem Destillationskolben versetzt man 10—50 ml Wasser oder Konzentrat mit einem Fluorgehalt von 0,08—0,2 mg mit 0,3 g Ferrosilicium, Silbernitrat zur Fällung von Chloriden und 25 ml Schwefelsäure (1,84). Das Gesamtvolumen des Gemisches muß 75 ml betragen. Man destilliert im Wasserdampfstrom 150 ml Flüssigkeit bei einer Innentemperatur von 130—140° C in 1 Std und 15 min über, neutralisiert das Destillat und colorimetriert 100 ml wie angegeben. Alle Verdünnungen und Lösungen sind mit bidestilliertem Wasser herzustellen.

Die Jodbestimmung in natürlichen Wässern führen V. G. Golubev und L. A. Štukovskaja[1] auf jodometrischem Wege nach Überführung in Jodat durch. Bei einem Jodgehalt von 1 μg/Liter und höher benötigt man 1—3 Liter Wasser zur Analyse. Das zu untersuchende Wasser wird durch Zugabe von Kaliumcarbonat alkalisch gemacht, bis zu einem kleinen Volumen eingedampft und dann in Platinschale zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird zur Verbrennung organischer Substanzen bei 400° C geglüht, wobei man zeitweise mit 1—2 ml Wasser benetzt. Man befeuchtet dann mit einigen Tropfen Wasser, zerkleinert und extrahiert 6mal mit je 5—6 ml Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit 1—2 Tropfen Pottaschelösung eingedampft und der Rückstand in 5 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 0,5 n Schwefelsäure neutralisiert, mit 2,5 ml 0,1 n Schwefelsäure, einer Messerspitze Talk und 0,2 ml Bromwasser versetzt und das Gemisch 5 min gekocht. Nach dem Abkühlen werden einige Kristalle Kaliumjodid und 3 Tropfen 0,5%ige Stärkelösung zugegeben. Das freigewordene Jod wird mit 0,001 n Thiosulfatlösung titriert. Nach dieser Methode wurde gefunden, daß im Gebiet von Moskau das Grundwasser bis 15 μg / Liter und das artesische Wasser 1,2—60 μg Liter Jod enthalten.

Für die Bestimmung von Phenolen in industriellen Abwässern eignet sich nach N. A. Alterman[2] am besten die Methode von W. N. Konnikov[3]. Die Methode beruht auf der Bildung von Ammoniumpikrat bei Zugabe von Schwefel-, Salpetersäure und Ammoniak zu der zu untersuchenden Wasserprobe. Die Intensität der dabei entstehenden Gelbfärbung ist abhängig von der Ammoniumpikratkonzentration und wird im Colorimeter mit Standardlösungen von Ammoniak in Pikrinsäure verglichen. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 1 : 2000000. In chlorhaltigen Wässern werden die Chlor-Ionen vor der Phenolbestimmung mit Silbersulfat gefällt. Bei der jodometrischen Phenolbestimmung werden zu niedrige Resultate erhalten, da bei der Destillation mit Wasserdampf nur leichtflüchtige Phenole übergehen und die schwerflüchtigen im Rückstand bleiben und bei der Analyse nicht mehr erfaßt werden können. Diese modifizierte Pikratmethode wurde bei der Untersuchung von Kokereiabwässern mit Erfolg angewandt.

A. Trofimow.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Mikrogrammgehalten von Natrium- und Kupfer-Pentachlorphenolat im Wasser benutzt W. T. Haskins[4] die Reaktion von

[1] Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätsw.) **1952**, H. 2, 17 [Russisch].

[2] Gig. i. San. (Hygiene u. Sanitätsw.) **1951**, H. 11, 18 [Russisch].

[3] Hygiena und Epidemiologia **1931**, 10.

[4] Analytic. Chemistry **23**, 1672 (1951). National Microbiological Institutes, National Institutes of Health, Bethesda, Md.

G. R. Wallin[1], bei der Pentachlorphenol in alkalischer Lösung mit Methylenblau quantitativ unter Bildung einer in Chloroform löslichen blauen Verbindung reagiert. Als Reagens dient eine Mischung von gleichen Teilen 0,02%iger Methylenblauchloridlösung und gesättigter Natriumbicarbonatlösung. Zur Entfernung von Verunreinigungen, die dem Chloroform einen störenden Farbton erteilen, schüttelt man das Reagens erschöpfend mit Chloroform aus. Es bleibt danach etwa 1 Woche brauchbar. Ausführung: In ein starkwandiges Reagensglas mit Schliffstopfen gibt man 5 ml von dem zu untersuchenden Wasser, 1 ml Bicarbonat-Methylenblau-Reagens und 5 ml Chloroform und schüttelt 15 sec kräftig durch. Ist nach dem Trennen der Schichten die obere wäßrige noch deutlich von überschüssigem Methylenblau gefärbt, dann hatte das Wasser weniger als 10 Teile Pentachlorphenol auf 1 Million Teile Wasser enthalten. Man vergleicht die Restfärbung der wäßrigen Schicht mit Standardlösungen, die man durch Verdünnen von 0,02%iger Methylenblaulösung mit 0,1 n Salzsäure (worin sie 2—3 Wochen haltbar sind) herstellt und mit bekannten Mengen von Pentachlorphenol eicht. Ist aber nach dem Schütteln die wäßrige Schicht entfärbt, so enthält das Wasser über 10 μg Pentachlorphenol je Milliliter, und man schüttelt weiter so oft (bis zu 10mal) nach Zusatz von jeweils 1 ml Reagens durch, bis schließlich die wäßrige Schicht einen blauen Farbton behält, den man wieder mit den Standards vergleicht. Da 1 ml Reagens 10 μg Pentachlorphenol entspricht, kann man auf diese Weise bis zu 100 μg bestimmen. Fehlergrenze relativ 20%. — Tetrachlorphenole reagieren in gleicher Weise, nicht dagegen noch chlorärmere Phenole. — Störende Fällungen durch größere Mengen Eisen oder Kupfer verhindert man durch Zugabe von etwas Natriumcitrat.

Genauere Ergebnisse erhält man auf spektrophotometrischem Wege. Statt des unbeständigen Methylenblaureagenses verwendet man hier besser eine 0,02%ige wäßrige Lösung von Safranin O, das ebenfalls mit Tetra- oder Pentachlorphenol in Chloroform lösliche Verbindungen bildet. Man fügt zu 5 ml von dem zu untersuchenden Wasser mit einem Gehalt von 5—50 μg Tetra- oder Pentachlorphenol 5 ml Chloroform, 0,5 ml gesättigte Natriumbicarbonatlösung und 0,5 ml Safranin O-Lösung hinzu und schüttelt. Von der Chloroformschicht mißt man die Absorption bei 520—550 mμ. F. Neumann.

Stahl. Eisen. *Zur Bestimmung von freiem und gebundenem Kohlenstoff* in Stählen benutzen N. M. Popova und M. F. Rybina[2] die von N. M. Popova[3] beschriebene Methode, wonach die Stahlproben anodisch gelöst werden. Die erhaltenen Carbide werden in Glycerinsuspension mit Salzsäure zersetzt. Zur Analyse werden so viele gleichartige Proben genommen, daß im Carbidniederschlag der Kohlenstoffgehalt 50—100 mg beträgt. Nach der anodischen Auflösung werden die Carbidniederschläge 3mal mit 200 ml kaltem Wasser gewaschen und danach mit 10—20 ml Glycerin verrieben. Man fügt noch 20 ml Glycerin zu, überführt die Suspension in einen Meßzylinder und füllt das Volumen mit Glycerin bis 50 oder 100 ml auf. Man entnimmt dann 4 oder 8 Proben von je 10 ml in 50 ml große Gläser, verdünnt die Hälfte der Proben mit Wasser, filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht zunächst mit 200 ml Wasser, dann mit 5 ml Alkohol, 10 ml Äther und erneut mit 5 ml Alkohol und Wasser zur vollständigen Trennung der organischen Lösungsmittel. Die Niederschläge werden über P_2O_5 getrocknet und dann verbrannt. Man erhält den Ausgangsgehalt des Kohlenstoffs C_1. Die anderen Proben werden durch Erwärmen mit 70—100 ml Salzsäure (1,13—1,15) zersetzt und danach wird tropfenweise eine

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1208 (1950); vgl. diese Z. **134**, 239 (1951/52).
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 280 (1950) [Russisch].
[3] Zavodskaja Laborat. **11**, 10 (1945).

bestimmte Menge Glycerinsuspension der Carbide bei 100° zugegeben. Nach der Zersetzung wird der Niederschlag sofort filtriert, mit Wasser und Lösungsmitteln wie oben gewaschen, getrocknet und verbrannt. Man erhält die Menge des freien Kohlenstoffs im Niederschlag C_2. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff im Stahl C_f errechnet sich aus $C_f = C \cdot C_2/C_1$, worin C der Gesamt-Kohlenstoffgehalt im Stahl ist. Der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff im Stahl errechnet sich aus der Differenz zwischen Gesamtkohlenstoffgehalt und dem gefundenen Gehalt an freiem Kohlenstoff. Das Filtrat der sauren Zersetzung des Niederschlages wird auf 20—30 ml eingeengt, in einen Porzellantiegel übergeführt und eingedampft. Der Rückstand wird im Muffelofen verbrannt. Die erhaltenen Oxyde werden in Salzsäure gelöst oder mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Die Analyse wird nach bekannter Methode durchgeführt. Die unlöslichen Carbidrückstände werden verbrannt und im erhaltenen Niederschlag werden Eisen und andere Elemente bestimmt. Der Gehalt der an Carbide gebundenen Elemente B_z errechnet sich aus $B_z = \frac{n \cdot B_1 - B_2}{m} \cdot 100$, worin B_1 = Menge in Gramm der Elemente gefunden im Filtrat nach Zersetzung des Carbidniederschlages mit Säure, n Verdünnung, B_2 = Menge in Gramm der Elemente gefunden in Carbidrückstand auf dem Filter, m Gesamtmenge des gelösten Stahles in Gramm. Nach den Analysenzahlen kann der Gehalt des Gesamtkohlenstoffes in Stahl nach folgender Formel errechnet werden:

$C = \frac{n \cdot C_1 + C_4}{m} \cdot 100$, worin C_1 = Kohlenstoffgehalt in Gramm im Carbidniederschlag in einer der Glycerinsuspensionen bei zur Zersetzung, C_4 = Kohlenstoff in Gramm der auf dem Filter gesammelten Carbide, wobei $C_4 = C_1 \cdot B_2/B_1$ ist.

Zur Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffs im Stahl verwenden E. V. Podolskaja und E. G. Šumovskij[1] das folgende Verfahren: Die Oberfläche der zu untersuchenden Probe wird geschliffen, entfettet, gewaschen und getrocknet. Man taucht dann die Probe in einen Grundieremailleschlicker, trocknet und brennt bei 840—870°. Die so grundierte Probe wird durch das Tauchverfahren mit einer Überzugsemaille gedeckt und bei 820—850° gebrannt. Der Emailüberzug wird hierauf durch ein Binokularmikroskop bei 32facher Vergrößerung überprüft. Man sieht an den mit Wasserstoff angereicherten Stellen kleine kraterähnliche Löcher in der Emaille, hervorgerufen durch die Spannung des Wasserstoffs an diesen Stellen. Die Emailleprobe kann mit Erfolg angewandt werden zur Feststellung von durch H_2 verursachten Materialfehlern (Schieferbruch, spröder Bruch usw.) und auch zur Güteprüfung des Stahls während der Herstellung und in Fertigware.

A. Trofimow.

Die colorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl nach dem Molybdänblau-Verfahren kann nach U. T. Hill[2] beschleunigt werden, wenn man in Gegenwart von Fluorid arbeitet[3]. Anwesende Salpetersäure stört dann nicht, die blaue Farbe ist beständig und proportional dem Phosphorgehalt. Größere Mengen Salzsäure machen die Farbe unbeständig; deshalb wird das zur Reduktion des Molybdänkomplexes verwendete Zinn(II)-chlorid nicht in Salzsäure sondern in Flußsäure gelöst. Die kleine aus $SnCl_2$ stammende Chlormenge ist für die Beständigkeit des Molybdänblaus ohne wesentliche Bedeutung. — *Arbeitsvorschrift*: Von niedrig legiertem Stahl oder einfachem Kohlenstoffstahl löst man im 250 ml-Meßkolben 0,5 g in 25 ml Salpeter-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 168 (1950) [Russisch].

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1496 (1951). Inland Steel Co., East Chicago, Ill.

[3] Vgl. die ähnliche Si-Bestimmung von U. T. Hill, Analytic. Chemistry **21**, 589 (1949); vgl. diese Z. **133**, 230 (1951).

säure (D 1,2), fügt nach dem Wegkochen der Stickoxyde 2 ml 2,5%ige $KMnO_4$-Lösung in deutlichem Überschuß zu, kocht 1—2 min, entfernt den Permanganat-Überschuß mit 2 ml 10%iger $NaNO_2$-Lösung, kocht 30 sec, kühlt und füllt mit Wasser zur Marke auf. Legierte Stähle löst man meist in 25 ml Königswasser, rostfreie Stähle in 25 ml Salzsäure (1,1) nach Befeuchten mit Perhydrol. Man versetzt dann mit 5 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure, verdampft bis zum Rauchen der Schwefelsäure, löst den Rückstand in 15 ml Salpetersäure (D 1,2) und 15 ml Wasser, fügt 2 ml 2,5%ige $KMnO_4$-Lösung, dann 2 ml 10%ige $NaNO_2$-Lösung zu, kocht 30 sec und füllt zur Marke auf. — Unmittelbar vor Gebrauch mischt man 20 Volumteile 8%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung mit 80 Volumteilen einer Lösung, die 24 g NaF und 2 g Zinn(II)-chlorid im Liter enthält, und fügt zu 25 ml oder weniger der oben erhaltenen Probelösung das gleiche Volumen des Lösungsgemisches. Man erhitzt 2—3 min in kochendem Wasser, kühlt und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 650 mμ gegen Wasser. Der Phosphorgehalt wird einer gleichartig gewonnenen Eichkurve entnommen. Die gewöhnlich in niedrig legierten Stählen enthaltenen Elemente stören nicht. A. Kurtenacker.

Für die Borbestimmung im Stahl verwendet Margaret W. Kelly[1] das Destillationsverfahren von J. L. Hague und H. A. Bright[2], das in einigen Punkten abgeändert wurde. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die Stahlprobe in Salzsäure und Perhydrol löst, das vorhandene Wasser an wasserfreies Calciumchlorid bindet und die Borsäure im Methanoldampfstrom überdestilliert. Das alkalisch gemachte Destillat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand gelöst, die Lösung neutralisiert, dann titriert man die Borsäure nach dem Mannitverfahren. Nach Kelly ist es notwendig, zwischen Destillationskolben und Kühler einen Tropfenfänger einzuschalten, um das Mitreißen von Spuren Eisensalz in die Vorlage zu verhindern. Das verwendete Chlorcalcium wird mit methanolhaltiger Salzsäure getränkt; man dampft dann ab und trocknet bei 200° C im Trockenschrank. Ohne diese Behandlung ergeben sich hohe und stark wechselnde Blindwerte bei der Bestimmung. Als Indicator bei der Titration mit carbonatfreier 0,025 n Natronlauge wird Bromthymolblau empfohlen (4 Tropfen der 0,04%igen Lösung). Man titriert zunächst bis zur Grünfärbung und nach Mannitzusatz zur Blaufärbung. Um die Farbumschläge zu erkennen, ist gute Beleuchtung notwendig (Fisher fluorescent titration illuminator), außerdem sind Vergleichslösungen zweckmäßig: für die grüne Farbe (p_H 6,8) das Puffergemisch von 50 ml 0,067 m KH_2PO_4-Lösung (I) und 50 ml 0,067 m Na_2HPO_4-Lösung (II); für die blaue Farbe (p_H 7,6) 10 ml I und 90 ml II. Ein Mischindicator, der 0,05 g Methylrot, 0,075 g Bromkresolgrün, 0,30 g Phenolphthalein und 0,30 g Thymolphthalein in 100 ml Methanol enthält, ist ebenfalls anwendbar. Man titriert von der hellgrünen Farbe vor Mannitzusatz zur blassen Lavendelfarbe nach Mannitzusatz. Die Farbumschläge sind scharf. — Vanadin stört die Borbestimmung nicht. Es wurden Borgehalte von 0,0004—0,019% im Stahl bestimmt. Bei den höheren Gehalten stimmen die Resultate auf etwa 2—5%. Die Genauigkeit nimmt mit sinkendem Borgehalt rasch ab. A. Herrmann.

Über den Nachweis von Spurenmetallen im Stahl berichten K. Gleu und R. Schwab[3]. Nach allgemeinen Bemerkungen über Spurensuche und Mitfällungen teilen sie an sich z. T. schon bekannte Nachweisreaktionen für 12 Begleitmetalle

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1335 (1951). Connecticut College, New London, Conn.

[2] Res. Paper RP. 1120 J. Res. Bur. Stand. **21**, 125 (1938); vgl. diese Z. **123**, 212 (1938).

[3] Chemiker-Ztg. **74**, 301 (1950).

des Eisens im Stahl mit. Sie gehen dabei aus von einer oxydierten Lösung von 500—600 mg Stahl in 10 ml 6 n Salzsäure. In ihr sind direkt identifizierbar Zr, Cu, W und Mo. *Zr:* Man verdünnt 0,5 ml Stahllösung mit 2—3 ml 6 n Salzsäure und fällt heiß mit 0,5 ml 0,5 m Phenylarsinsäure. Ein weißer flockiger Niederschlag ist spezifisch für Zr. Nachweisgrenze $\sim 1^0/_{00}$ Zr. — *Cu:* Man reduziert zuerst störendes Fe^{3+} zu Fe^{++} mit SO_2 in Gegenwart von Jod-Ion und erhält auf Zusatz einer 0,1 m Lösung von 2-Mercaptochinolin in 6 n HCl in der Hitze bei Gegenwart von Cu^{++} eine orangerote grobflockige Fällung. (Grenze weniger als $1^0/_{00}$ Cu.) — *W:* Durch Kochen der Stahllösung mit $SnCl_2$ macht man Mo durch Reduktion zu Mo^{3+} unschädlich und gibt eine Methanollösung von Dithiol, $CH_3 \cdot C_6H_3 : (SH)_2$, hinzu. Mit W entsteht eine intensiv blaustichig-grüne Färbung bzw. sogar Fällung. (Grenze weit unter $1^0/_{00}$ W.) — *Mo* kann man bei Abwesenheit von W ebenfalls durch Komplexbildung mit Dithiol nachweisen (olivgrün), nachdem man die Stahllösung nicht mit $SnCl_2$, sondern nur mit $SO_2 + J^-$ ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{++}$) behandelt hat. — Nach Ausfällung aus der Stahllösung identifiziert man *Cr*, *Al* und *Ti:* 0,5 ml Stahllösung verdünnt man mit 0,5 ml 6 n HCl, stumpft die Säure ab mit 1 ml 4 n NaOH-Lösung, reduziert Fe^{3+} zu Fe^{++} mit 3 Tropfen 5 m $NaHSO_3$-Lösung und 1 Tropfen m KJ-Lösung, kocht überschüssiges SO_2 fort, versetzt mit 2 ml m Urotropinlösung und einer Spatelspitze Rongalit und kocht kurz auf, wobei Cr, Al und Ti als Oxydhydrate ausfallen. Man löst sie in 2 n Salzsäure, verwandelt wie üblich Cr und Al mit NaOH und H_2O_2 in Chromat und Aluminat (Ti unlöslich), erkennt im Filtrat das *Cr* an der Gelbfärbung und flockt das *Al* durch Kochen mit NH_4Cl wieder aus (Identifizierung mit Morin). Den Ti-Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, stumpft mit K-Acetat und Na-Citrat auf p_H 5 ab, reduziert Fe^{3+}-Reste zu Fe^{++} mit Rongalit und fällt durch Kochen mit Tannin das *Ti* als orangeroten Niederschlag. — Nach Ausfällung des Eisens aus der Stahllösung mit Urotropin bei p_H etwa 5, wobei die meisten Begleitmetalle mitgefällt werden, kann man die gelöst bleibenden Metalle *Mn*, *Co* und *Ni* nachweisen. Neuer spezifischer und sehr empfindlicher *Mn-Nachweis:* Man gibt einige Tropfen m Seignettesalzlösung zum Urotropinfiltrat, macht ammoniakalisch und kocht nach Zusatz von 1 Tropfen Hydrazinhydrat mit 0,5 ml m Na-a-Carbatlösung, $(C_2H_5)_2NCSSNa$[1], kurz auf. Dabei fallen die Carbate von Co, Ni (und evtl. Cu) vollständig aus, bei großen Mengen auch ein Teil des Mn. Man gießt heiß durch ein Filter und schüttelt das Filtrat unter Abkühlen mit Luft durch, wobei durch Autoxydation unlösliches, tief violett-braunschwarzes Mn(III)-a-Carbat entsteht, das sich mit Essigester rotbraun ausschütteln läßt. (Nachweisgrenze $1^0/_{00}$ und weniger Mn.) *Co*-Nachweis wie üblich mit β-Nitroso-α-Naphthol. *Ni:* Statt Dimethylglyoxim empfehlen die Verfasser das empfindlichere Cyclohexandiondioxim $C_6H_8 : (NOH)_2$, das mit Ni einen tief roten Niederschlag gibt, wobei aber das störende Eisen restlos entfernt sein muß. — Fällt man Fe (und Begleitmetalle) heiß mit NaOH, dann kann man im Filtrat *Be*, *Al*, *V* und *Mo* nachweisen. *Be:* Gelbgrüne Fluorescenz mit Morin (Al stört in NaOH-Lösung nicht). *Al:* Nach Ausfällen mit NH_4Cl (Kochen) grüne Fluorescenz mit Morin in schwach saurer alkoholischer Lösung. *V*, *Mo* (neue Trennung): Man säuert das Filtrat von der Al-Fällung mit Eisessig an und schüttelt 1—2 min bei 70° mit 0,5 ml m Na-t-carbatlösung, $C_4H_8NCSSNa$[1]. V und Mo fallen aus (W bleibt gelöst). Der Carbatniederschlag wird oxydierend in 6 n HCl gelöst, Mo als Sulfid gefällt (in Gegenwart von Seignettesalz, um V-Sulfidfällung zu verhindern) und mit Dithiol identifiziert. V fällt man durch Aufkochen mit Tanninlösung bei p_H 5 als blauen Tanninkomplex.

F. Neumann.

[1] Vgl. K. Gleu und R. Schwab, Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951).

Die mit α-Benzoinoxim durchgeführte photometrische *Bestimmung des Kupfers in Eisenlegierungen*[1] wurde von K. W. Nance[2] so modifiziert, daß sich der Gebrauch eines p_H-Meßgerätes erübrigt. Nance gibt zu 0,5 g Stahl 15,0 ml gesättigte Borsäure-Lösung und 7 ml konz. HNO_3, dampft zur Trockne und erhitzt 7 min auf 270°. Nach Abkühlung löst man in 25,0 ml Schwefelsäure-Weinsäure-Mischung (800 g Weinsäure + 935 ml 2 n H_2SO_4 in 2,5 l) in 1—2 min unter Kochen. Man läßt die Lösung erkalten und versetzt sie dann mit 50 ml KOH-NaOH-Mischung[3] und 2 ml 0,5%iger α-Benzoinoxim-Lösung, extrahiert in einem Scheidetrichter mit Chloroform und bestimmt Cu nach der alten Vorschrift[1]. H. Mesech.

In einer ergänzenden Notiz zu einem früheren Bericht[4] über die *Bestimmung kleiner Mengen Kupfer* in kohlenstoffhaltigen Stählen durch innere Elektrolyse erwähnt J. G. Fife[5], daß als Lösungsmittel ungefähr 10 Vol.%ige Schwefelsäure mit einem Überschuß von 3 ml 96%iger Säure über die zum Lösen theoretisch nötige Menge hinaus in CO_2-Atmosphäre in einem mit Contat-Glöckelbirne versehenen Kolben zur Anwendung kam. H. Zellner.

Für die Aluminiumbestimmung im Stahl und in Eisenerzen verwenden J. L. Kassner und Mary A. Ozier[6] die Extraktion des Oxinats mit Chloroform und Messung der Lichtabsorption der Chloroformlösung. Die Extraktion des Oxinats erfolgt bei p_H 8,9 ± 0,3. Begleitmetalle werden durch Zugabe von Tartrat, Cyanid und Wasserstoffperoxyd maskiert. Dadurch wird es möglich, Aluminium neben den meisten im Stahl vorkommenden Metallen ohne vorhergehende Trennung zu bestimmen, nämlich neben Cu, Ni, Zn, Cd, Fe, Ti, V, Zr, U, Mn, Cr, Mo und Sn. Nur bei sehr kleinem Aluminiumgehalt (unter 0,08% Al) muß der größte Teil der vorhandenen Metalle entfernt werden. Dies geschieht durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode.

Zur Bestimmung im Stahl löst man 1 g Probe in 5 ml Wasser, 5 ml Salpetersäure (D 1,42) und 10 ml 70%iger Perchlorsäure, verdampft bis von $HClO_4$ Dämpfe 5 min lang entweichen, nimmt mit Wasser auf, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, schmelzt den Rückstand mit 2 g Na_2CO_3, vereinigt die Lösung der Schmelze nach dem Filtrieren und Ansäuern mit dem Hauptfiltrat und füllt das Ganze auf 500 ml auf. 5 ml dieser Lösung werden mit Wasser auf 25 ml verdünnt. Hochlegierte Chromstähle löst man zunächst in Salpeter-Salzsäure, setzt dann 15 ml 70%iger Perchlorsäure zu und raucht ab, bis die Lösung Orangefarbe annimmt. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert und verfährt mit Filtrat und Rückstand wie angegeben. — Zu den 25 ml Lösung, die 0,01 bis 0,15 g Al enthalten sollen und zu 25 ml Wasser (Blindprobe) gibt man 0,2 g Weinsäure, 1 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd und nach 5 min 5 ml gesättigte Na_2SO_3-Lösung. Nach weiteren 3 min versetzt man mit einer Lösung von 1,3 g KCN in 5 ml Wasser, erhitzt auf 70—80° C, kühlt wieder auf Raumtemperatur, fügt 2 g Ammoniumnitrat zu und bringt, wenn nötig, mit Ammoniak oder Salzsäure auf p_H 8,9 ± 0,3. Hierauf versetzt man mit 5 ml 2%iger Oxinlösung in Chloroform, schüttelt aus und wiederholt das Ausschütteln mit je

[1] R. A. Dunleavy, S. E. Wiberley und J. H. Harlay, Analytic. Chemistry 22, 170 (1950); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **23**, 1034 (1951). Kaiser Steel Corp., Fontana, Calif.

[3] Man setzt zunächst mit 280 g KOH und 395 g NaOH 5 l Lösung an und stellt diese so ein, daß sie 2,772 n an Lauge ist.

[4] Fife, J. G., und S. Torrance, Analyst **62**, 29 (1937); vgl. diese Z. **112**, 357 (1938).

[5] Analyst (Lond.) **76**, 731 (1951). 329 High Holborn, London, W. C. 1.

[6] Analytic. Chemistry **23**, 1453 (1951). School of Chem. Metall. and Ceramics, Univ. of Alabama, Ala.

5 ml der Oxinlösung dreimal. Hierauf mißt man die optische Dichte der Chloroformauszüge bei 389 mμ im Spektrophotometer und entnimmt den Aluminiumgehalt einer unter gleichen Bedingungen angefertigten Eichkurve. Die Farbe der Chloroformlösungen bleibt 10 Std unverändert.

In Stählen mit weniger als 0,08% Al wird die Hauptmenge der störenden Begleitmetalle durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode entfernt[1]. Die weitere Behandlung erfolgt wie angegeben.

Eisenerze (2 g Einwaage) werden zur Aluminiumbestimmung in 20 ml konz. Salzsäure gelöst. Man fügt dann 5—10 ml konz. Salpetersäure und 12—15 ml 70%ige Perchlorsäure zu, erhitzt bis zum Entweichen reichlicher Perchlorsäuredämpfe, filtriert wie üblich von der abgeschiedenen Kieselsäure, bringt etwa mit abgeschiedenes Aluminium durch Aufschluß in Lösung und vereinigt mit dem Filtrat. Aus diesem fällt man die Metallhydroxyde in der Hitze nach Zugabe von 15 g NH_4Cl durch Neutralisation mit Ammoniak (Bromkresolpurpur als Indicator). Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in 20 ml Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung wird im Meßkolben auf 250 ml verdünnt. 25 ml davon versetzt man mit 0,2 g Weinsäure, 1 ml Ammoniaklösung (D 0,90), 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und verfährt weiter wie angegeben. H. Schmidt.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Magnesium in Gußeisen geben W. Westwood und R. Presser[2] an. Aus der salzsauren Lösung wird der Hauptteil des Eisens mit Isopropyläther ausgezogen. Der Rest des Eisens wird mit anderen Metallen durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode entfernt. Enthält die Kathode Natriumamalgam, so übergeht nach den Versuchen der Verfasser auch Mangan quantitativ in das Quecksilber, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt durch Zugabe von Citronensäure schwach sauer gehalten wird (p_H 4—5). Magnesium wird schließlich aus der citrathaltigen Lösung als Phosphat gefällt. Anwesendes Zirkonium stört.

Man löst 5 g Probe in 50 ml 1:1 verdünnter Salzsäure, oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, verdampft zur Trockne und erhitzt 15 min lang auf der Heizplatte bei 250°. Den Trockenrückstand kocht man mit 30 ml Salzsäure (1:1), filtriert von Kieselsäure und Graphit über eine Aufschwemmung von Filterbrei, und wäscht den Rückstand zunächst mit Salzsäure (1:1) und dann mit heißem Wasser. Den Filterrückstand verascht man in einem Pt-Tiegel. Das Filtrat behandelt man nochmal wie zuvor (Filtrat A). Aus den vereinigten Rückständen entfernt man die Kieselsäure wie üblich mit Flußsäure-Schwefelsäure und schließt den geglühten Rest mit 2 g Natriumcarbonat auf (B). Das Filtrat A dampft man auf 30 ml ein, überträgt mit konzentrierter Salzsäure in einen 500 ml-Scheidetrichter und bringt mit konz. Salzsäure auf 50 ml. Man schüttelt unter Kühlung mit 100 ml Isopropyläther bis die Lösung grün erscheint, zieht dann die untere Schicht ab, schüttelt die obere mit 5 ml auf 70% verdünnter konzentrierter Salzsäure aus und wäscht mit Wasser nach. Die vereinigten Flüssigkeiten werden von Äther befreit und darin wird der Sodaaufschluß B gelöst. Man kocht unter Zusatz von 6 ml 50%iger Schwefelsäure weitgehend ein, gibt zu dem gekühlten Becherinhalt 50 ml Wasser und 10 ml 20%iger Citronensäurelösung und überträgt nach Auflösung der Salze in das Elektrolysengefäß. In diesem hat man vorher das benötigte Natriumamalgam durch Elektrolyse von 100 ml 10%iger Natronlauge

[1] Vgl. H. O. Johnson, J. R. Weaver und L. Lykken, Analytic. Chemistry **19**, 481 (1947); S. E. Wiberley und L. G. Bassett, Analytic. Chemistry **21**, 609 (1949); vgl. diese Z. **134**, 66 (1951/52).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 191 (1951). British Cast Iron Res. Assoc., Alvechurch, Birmingham.

an 25 ml Quecksilber als Kathode und unter Verwendung eines kreisförmigen gebogenen Platindrahtes als Anode erzeugt. Mit 8 Amp. und einer Stromdichte von 0,2 Amp. pro cm^2 werden in 10 min etwa 1,1 g Natrium in der Kathode abgeschieden. Der NaOH-Elektrolyt wird entfernt. Nach Einfüllen der Probelösung in das Elektrolysegefäß läßt man unter Rühren einen Strom von 6 Amp. durchfließen, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge gegen Lackmus, fügt dann 20%ige Citronensäure mit 2 ml Überschuß zu, verdünnt auf 100 ml und setzt die Elektrolyse $^1/_2$—1 Std fort; der Elektrolyt muß sauer bleiben. In 0,2 ml Proben prüft man mit 3 Tropfen 5%iger Formaldoximhydrochloridlösung und etwas Ammoniak, ob Eisen oder Mangan (beide rot) oder Nickel (gelb) entfernt sind. Wenn dies erreicht ist, spült man die Flüssigkeit in einen 250 ml-Becher, dampft auf 50 ml ein und filtriert durch Papierbrei. In der auf 20° abgekühlten Lösung fällt man Magnesium in der Kälte als Phosphat. H. Zellner.

Für die Bestimmung von Magnesium in Cu-haltigem Gußeisen beschreibt E. E. Čeburkova[1] außer der Phosphatmethode auch eine Ausführungsform der Oxychinolinmethode:

Oxychinolinmethode: Man löst 3 g Gußeisen unter Erwärmen in 50 ml Salzsäure (1 : 1), versetzt die Lösung mit 5—10 ml Salpetersäure (1,40) und dampft ein. Der Rückstand wird mit 10 ml Salzsäure (1,19) angefeuchtet und erneut eingedampft. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit 10 ml Salzsäure (1,19) und 50 ml heißem Wasser übergossen und das Salz durch Erwärmen auf dem Sandbad gelöst. Man filtriert nach 3—5 min Kieselsäure und Graphit ab, wäscht den Niederschlag mit heißer verdünnter Salzsäure (5 : 100) und danach 2—3mal mit heißem Wasser. Das Filtrat wird auf 8—10 ml eingeengt und in einen Scheidetrichter übergeführt. Der Kolben wird 2—3mal mit 2 ml Salzsäure (3 : 2) nachgespült. Man schüttelt die Lösung 2mal mit je 40—50 ml Äther zur Trennung von Eisen. Die wäßrige Schicht wird zur Entfernung des Äthers erhitzt, dann mit 15—20 ml Wasser, 1 g Ammoniumchlorid und 20 ml Bromwasser versetzt und zur Fällung des Eisenrestes und des Mangans in der Wärme ammiakalisch gemacht. Der Niederschlag wird mit ammoniumchloridhaltigem Wasser gewaschen, in Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Fällung wiederholt. Das Gesamtfiltrat wird mit Salzsäure (1 : 1) bis zum Verschwinden der blauen Färbung des ammoniakalischen Kupferkomplexes neutralisiert. Man engt die saure Lösung auf 100 ml ein, fügt 2—3 g Ammoniumacetat zu, fällt Kupfer mit 2%iger alkoholischer Lösung von Oxychinolin bei 70° C, filtriert nach 15—20 min und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser. Im Filtrat fällt man Magnesiumoxinat mit 20 ml Ammoniak, erwärmt auf 70° C, filtriert den Niederschlag, wäscht mit heißem Wasser, löst in 25 ml Salzsäure (1 : 1) und bestimmt wie üblich bromatometrisch.

Phosphatmethode. Nach Trennung von Eisen und Mangan wie bei der vorhergehenden Methode wird Magnesium in der Lösung in bekannter Art als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Nach dem Auswaschen mit 2,5%iger Ammoniaklösung trocknet man mit dem Filter 2 Std bei 60—70° C, löst in 0,02 n Schwefelsäure und titriert den Säureüberschuß mit 0,02 n Natronlauge unter Verwendung eines Methylrot-Methylenblau-Mischindicators zurück. Beide Methoden geben gut übereinstimmende Resultate.

Zur halbmikrochemischen Chrombestimmung im Chromstahl verwenden B. P. Šljapin und Z. P. Pevneva[2] die Permanganatmethode. — Man löst 0,2 g Stahl in

[1] Zavodskaja Laborat (Betriebslab.) **16**, 663 (1950) [Russisch].
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 661 (1950) [Russisch].

10 ml Salpetersäure (1,13), übergießt dann die Lösung mit 10 ml heißem Wasser, gibt 2 ml 2,5%ige Permanganatlösung zu und kocht 2 min. Aus einer Bürette werden 2 ml Salzsäure (1,12) zugegeben und das Kochen bis zum Verschwinden von MnO_2 fortgesetzt. Nach Zugabe von 10 ml kaltem Wasser wird abgekühlt, 5 ml 10%ige Trinatriumphosphatlösung, 10 ml 0,02 n Eisenammoniumsulfatlösung werden zugegeben und der Überschuß des letzteren mit 0,02 n Permanganatlösung titriert. Die Bestimmung dauert 8 min, die Genauigkeit beträgt 0,02—0,03%.

Zur potentiometrischen Manganbestimmung in Ferrovanadin und in Stählen mit hohem Vanadingehalt benutzen A. J. Busev und N. J. Dmitrieva[1] eine abgeänderte Vorschrift von Busev[2] und Busev und Dmitrieva[3]. — Man löst ca. 1 g Ferrovanadin in einem Gemisch von 15 ml Salpetersäure (1 : 1) und 5 ml Salzsäure (1 : 1). Stähle mit hohem Chromgehalt werden durch Erwärmen mit Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die Lösung wird mit 7 ml Salpetersäure (1 : 1) und 5 ml Salzsäure (1 : 1) versetzt. Andere Stähle und Gußeisen werden in 20—40 ml Gemisch aus gleichen Volumenteilen Salzsäure (1 : 1) und Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Nach dem Aufschluß ist es zweckmäßig die Lösung bis zum Verschwinden brauner Dämpfe zu erhitzen. Man gibt dann zur siedenden Lösung 8 g Kaliumchlorat zu und engt das Volumen auf 15—20 ml ein, wobei Mangan als Dioxyd ausfällt. Man verdünnt mit Wasser auf 100—150 ml, läßt absetzen, filtriert und wäscht 2—3mal mit kaltem Wasser. Der Niederschlag wird dann auf dem Filter mit 20 ml heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst. Das Filtrat wird mit 5 ml Salpetersäure versetzt, auf 10—15 ml eingedampft, in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke verdünnt. 25 ml dieser Lösung läßt man unter Rühren in eine Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumpyrophosphat in 100 ml Wasser einfließen. Man neutralisiert und titriert bei Anwesenheit von 5% Mangan mit 0,02 Mol. Permanganatlösung, bei niedrigerem Mangangehalt mit 10fach verdünnter Lösung potentiometrisch wie bei Busev und Dmitrieva[3] beschrieben. Die Methode gibt genaue und gut reproduzierbare Resultate. A. Trofimow.

Nachdem F. Burriel-Marti und R. Suárez-Acosta[4] die *Methoden der Bestimmung von Mn, Cr und V in einer Stahlprobe*, welche bisher üblich waren, kurz zusammengestellt haben, teilen sie eigene Untersuchungen auf diesem Gebiet mit. Zur Oxydation von V (IV) zu V (V) wird zweckmäßig H_2O_2 verwandt, da ein eventuell vorhandener Überschuß leicht durch Kochen entfernt werden kann. Auch wird dadurch die Schnelligkeit der einzelnen Untersuchung erhöht und die durch Verwendung von $KMnO_4$ als Oxydationsmittel auftretenden Fehlerquellen werden vermieden. Bei der Oxydation scheint die genaue Einstellung des p_H-Wertes auf 5,2 von Wichtigkeit, da in stark saurer Lösung H_2O_2 nicht vollständig oxydierend wirkt. Bei Anwendung alkalischer Lösungen tritt wohl eine vollständige Oxydation ein, aber die Bildung von Chromat bei Vorhandensein von Chrom beeinflußt die Ergebnisse der Vanadinbestimmung. Es wurden Kontrollbestimmungen in den Grenzen zwischen p_H 4 und 7,4 durchgeführt und der Wert von 5,2 als optimal gefunden.

Arbeitsvorschrift: Man löst 1 g Stahl in 20 ml Schwefelsäure (1:4), filtriert, versetzt das Filtrat mit 30 ml 50%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung und 10 ml 5%iger Ag_2SO_4-Lösung, erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung und titriert Permanganat mit 0,02 n Natriumoxalatlösung potentiometrisch unter Verwendung von Pt-W-Elektroden bis zum Potentialsprung. Ein Oxalatüberschuß darf nicht zugegeben werden. Hierauf fügt man 8 ml sirupöse Phosphorsäure zu und titriert mit 0,02 n

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 29 (1950) [Russisch].
[2] Zavodskaja Laborat. **14**, 10, 1198 (1948).
[3] Zavodskaja Laborat. **15**, 5, 515 (1949); vgl. diese Z. **130**, 440 (1949/50).
[4] Inform. quim. Anal. **5**, 159 (1951).

Lösung von Mohrschem Salz bis zum neuen Potentialsprung, der der Summe Chrom und Vanadin entspricht. Die zurückbleibende, wenn nötig, auf 100 ml eingeengte Lösung wird unter Verwendung der Glaselektrode mit konz. Ammoniak auf p_H 5,2 neutralisiert. Dann fügt man 30 ml 40%iges Wasserstoffperoxyd zu, stellt, wenn nötig, wieder auf p_H 5,2 ein und erhitzt zum regelmäßigen Sieden. Nach Entfernen des H_2O_2-Überschusses säuert man mit 10 ml Schwefelsäure (1:4) an und titriert von Neuem mit der 0,02 n Lösung von Mohrschem Salz. Der Verbrauch entspricht der Vanadinmenge. E. Baertich.

Über die photometrische Bestimmung von Molybdän und Wolfram in Schnellarbeitsstählen stellte F. Jungblut[1] Untersuchungen an. Zur Molybdänbestimmung diente das Verfahren von A. Eder[2] mit der Abänderung, daß aliquote Anteile von 20 ml statt 10 ml verwendet und dementsprechend die bei Eder angegebenen Reagenszusätze verdoppelt wurden. Die Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf den Einfluß des Wolframs auf die Molybdänbestimmung, der ermittelt wurde, indem man wolframfreiem Stahl mit 0,50% Mo 0—30% W als $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ zusetzte. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Der Einfluß des Wolframs ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß es teilweise durch Zinn(II)-chlorid

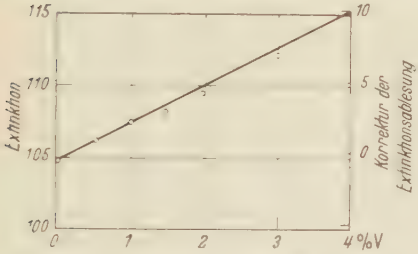

Abb. 1. Einfluß steigenden W-Gehalts auf die Extinktion von Lösungen von Stahl mit 0,5% Mo.-Einwaage 0,5 g, Wartezeit 5 min.

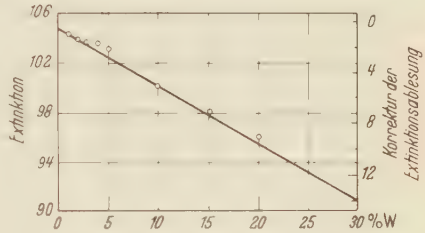

Abb. 2. Einfluß steigenden V-Gehalts auf die Extinktion von Lösungen von Stahl mit 0,5% Mo.-Einwaage 0,5 g, Wartezeit 5 min.

reduziert wird und dann seinerseits das Molybdänthiocyanat reduziert. Man kann die abgebildete Kurve für die Korrekturen benutzen. Die Farbmessung muß innerhalb 5—10 min nach Zugabe des Zinn(II)-chlorides erfolgen. — Vanadin verursacht zu hohe Molybdänresultate. Sein Einfluß ist schon von Eder genau untersucht worden, der die Entfernung des Vanadins durch Lauge in Gegenwart von $FeSO_4$ empfahl. Jungblut schlägt dagegen das kürzere Verfahren der Korrektur mit Hilfe von Abb. 2 vor. Man überprüft die Korrekturkurven vor Benutzung am besten ein für alle Mal selbst. — Bei der Molybdänbestimmung wird eine Genauigkeit von ± 0,01% Mo bei Anwesenheit von 0,8% Mo erreicht. Man kann auch Mo-reichere Stähle untersuchen.

Bei der klassischen Bestimmung von W als WO_3 bleibt einerseits etwas W in Lösung, andererseits wird außer anderen Oxyden etwas MoO_3 mitgerissen. Zur Feststellung der dadurch entstandenen Fehler bei der W-Bestimmung wird wie folgt verfahren: Aus der unreinen Fällung von WO_3 (Einwaage 1 g Stahl) entfernt man SiO_2 durch Abrauchen mit HF + H_2SO_4, schließt den Rückstand mit 5 g gepulvertem $K_2S_2O_7$ auf, und erhitzt den Schmelzkuchen im Tiegel mit 5 ml Wasser, wobei er sich löslöst. Man bringt in 200 ml-Becherglas, macht mit NaOH alkalisch,

[1] Chim. anal. **33**, 248 (1951).

[2] Arch. Eisenhüttenw. **11**, 185 (1937); vgl. diese Z. **117**, 141 (1939).

erhitzt, bis alles gelöst ist und füllt nach dem Erkalten in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auf. Sofort nach Umschütteln mißt man 125 ml ab und bestimmt die verunreinigenden Oxyde in Gegenwart von SO_2 durch doppelte Fällung mit Natronlauge. Die restlichen 125 ml versetzt man mit 30 ml Phosphorsäure-Schwefelsäuregemisch, füllt nach Abkühlen wieder zur Marke auf, pipettiert 2 mal 20 ml ab und bestimmt darin Mo wie oben.

Zur Kontrolle kann auch im Filtrat der WO_3-Fällung Mo bestimmt werden.

Außerdem müssen im Filtrat der WO_3-Fällung die geringen Reste an W bestimmt werden: Zur Hälfte des Filtrats der WO_3-Fällung fügt man 30 ml Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch, verdampft bis SO_3-Nebel entweichen, verdünnt und neutralisiert die klare Lösung mit Natronlauge bis zum Auftreten eines schwachen Niederschlages. Zur Entfernung von Vanadin gibt man 10 ml Eisensulfatlösung (250 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$/Liter) zu und bringt die Lösung in einem dünnen Strahl in einen 250 ml-Meßkolben, der 60 ml heißer Natronlauge (160 g/l) enthält. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, filtriert und bestimmt Wolfram photometrisch nach Mader[1] durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid. W. Dewald.

Zur quantitativen Bestimmung von Wolfram und Niob in hochlegierten Schmelzen hat R. V. Golubcova[2] folgende Methode ausgearbeitet. Man löst eine Einwaage auf Eisen- und Kobaltbasis in 60 ml Salzsäure (1 : 1) und oxydiert mit 5 ml Salpetersäure. Bei Schmelzen auf Nickelbasis werden die Säuren auf einmal zugegeben. Die Lösung wird bis zur pastenähnlichen Konsistenz eingedampft, vorsichtig getrocknet und mit 40 ml Salzsäure (1 : 4) 1 Std erwärmt. Man gibt dann 100 ml heißes Wasser zu und erwärmt erneut 1 Std. Der Niob-Wolframniederschlag wird filtriert, zur Trennung von Eisen mit 10%iger Salzsäure, danach mit 2%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen, dann verbrannt und die Kieselsäure durch Eindampfen mit HF + H_2SO_4 entfernt. Der Rückstand wird mit 5 g K-Na-Carbonat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen und Wolfram und Niob mit einem Gemisch aus 1 g Magnesiumsulfat, 2 g Ammoniumchlorid, 2 ml Ammoniumhydroxyd in 25 ml Wasser durch 1stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad getrennt. Der Niederschlag enthält Niob, das Filtrat Wolfram. Der Niob enthaltende Rückstand wird mehrmals mit 25%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit dem Filter in ein Becherglas gebracht, mit 30 ml 25%iger Ammoniumchloridlösung übergossen und mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Niob wird dann mit Tannin oder Gallussäure in Gegenwart von Ammoniumacetat oder mit Phenylarsinsäure gefällt. Man kann die Bestimmung auch nach der Methode der beschleunigten Hydrolyse in 2%iger Salzsäure durchführen. In titanhaltigen Schmelzen wird der Niederschlag von Niobpentoxyd colorimetrisch auf Titan geprüft. Das Filtrat wird mit Salzsäure zur Zerstörung von Carbonaten gekocht und Wolfram mit β-Naphthochinolin oder 6-Toluchinaldin oder Pyramidon in salzsaurer Lösung gefällt. Der Niederschlag wird geglüht und Wolfram als Wolframoxyd bestimmt. Enthalten die Schmelzen mehr als 1,5% Molybdän, so wird die Bestimmung von Wolfram colorimetrisch mit Titan(III)-sulfat durchgeführt.

Zur Isolierung von Eisenniobid aus Austenitstahl übergießt man nach A. M. Dymov und S. S. Gorelik[3] 4—5 g feinzerkleinerte Späne in einem unverschlossenen Kolben mit 60—75 ml 10%iger $CuCl_2$-Lösung. Nach 1,5—2 Tagen wird die Flüssigkeit abdekantiert und der Rückstand erneut mit der halben Menge $CuCl_2$-Lösung versetzt. Die Auflösung verläuft infolge Fällung von Cu_2Cl_2 auf den Spänen sehr

[1] Stahl u. Eisen **1949**, 280.

[2] Ž. anal. Chim. **6**, 357 (1951) [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 648 (1950) [Russisch].

langsam, deshalb muß der Kolben oft geschüttelt werden. Man rührt gut durch und gießt das Gemisch mit dem gebildeten, dunkelgefärbten feindispersen Niederschlag von nicht gelösten Spänen ab. Der mitgegangene Cu_2Cl_2-Niederschlag wird mit Ammoniak gelöst, wobei aus der Lösung geringe Mengen von Hydroxyden ausfallen. Diese werden mit Citronensäure oder 3—5%iger Salzsäure gelöst. Der nichtgelöste Eisenniobidniederschlag wird mehrmals mit Wasser dekantiert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die trockene Verbindung wird röntgenographisch und chemisch untersucht. In einigen Fällen enthält der Eisenniobidniederschlag geringe Mengen Niobcarbid. Zur vollständigen Trennung des letzteren wird der Niederschlag mit 2—3%iger $KMnO_4$-Lösung in 5%iger Schwefelsäure behandelt. Die vorgeschlagene Methode kann nur für den qualitativen Nachweis von Eisenniobid angewandt werden. A. Trofimow.

Für die spektrophotometrische Bestimmung des Nickels im Stahl als oxydiertes Nickeldimethylglyoxim beschreibt M. D. Cooper[1] eine Modifikation der Arbeitsweise von F. W. Haywood und A. A. R. Wood[2]. Die Abänderung besteht hauptsächlich in der Reihenfolge der Zusätze, wodurch die zu messende Farbe stabiler sein soll als bei der früheren Arbeitsweise. Man verfährt im wesentlichen wie folgt (wegen der Einzelheiten sei auf die ausführliche Arbeitsvorschrift im Original verwiesen): 20 ml der zu untersuchenden Lösung aus höchstens 50 mg Probe mit ungefähr 0,5 ml Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch[3] versetzt man in der Hitze tropfenweise mit Salpetersäure (D 1,42) zur Oxydation des Eisens, kocht auf, verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, verkocht die Stickoxyde, kühlt, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt 2 gleich große aliquote Teile in zwei 50 ml-Meßkolben. Zu einem Teil (Vergleichslösung) fügt man 5 ml Ammoniumcitrat-Lösung (540 g/l), nach gutem Durchmischen 10 ml Ammoniak-Lösung (1:1) und 5 ml 0,02 n Jod-Lösung und schüttelt 15 sec zur Austreibung des entwickelten Stickstoffs. Zu dem zweiten aliquoten Teil (Analysen-Lösung) kommen 5 ml Citrat-Lösung und dann rasch nacheinander 10 ml ammoniakalische Dimethylglyoxim-Lösung (1 g DM + 500 ml Ammoniak-Lösung (D 0,90) im Liter) und 5 ml 0,02 n Jodlösung. Man schüttelt wie vor. Nach dem Auffüllen zur Marke und einer Wartezeit von 10 min, vom Zeitpunkt des Jodzusatzes an, mißt man die Durchlässigkeit der Analysenlösung bei 540 mμ gegen die Vergleichslösung. Die Berechnung des Nickelgehaltes erfolgt wie üblich auf Grund der Untersuchung gleichartig behandelter Standardlösungen. Von Proben mit Mangangehalten über 0,9% wägt man eine Probenmenge in mg ein, die höchstens 45% Mn entspricht und deren Nickelgehalt wenigstens 0,0277 × % Mn beträgt. — Kupfer bewirkt ein mit steigender Cu-Konzentration rascher werdendes Verblassen der Farbe; in den ersten 10 min ist die Farbe aber verhältnismäßig beständig. Die gefundenen Nickelwerte sind um ein Geringes zu hoch. Wenn das Gewichts-Verhältnis Cu:Ni höchstens 12,5:1 ist und wenn so wenig Nickel vorhanden ist, daß man in einer 5 cm-Küvette messen kann, täuscht 1% Cu ein Plus von 0,0038% Ni vor. Bei größeren Nickelmengen ist die zulässige Cu-Menge kleiner. Man bestimmt die Korrektur durch Untersuchung entsprechender Cu- und Ni-Standardlösungen. — In Anwesenheit von Mangan müssen die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden. 1% Mn ist 0,0057% Nickel äquivalent. Der genaue Korrektionsfaktor, der auch von der Art des Spektrophotometers abhängt, wird durch Untersuchung von Mischungen von Ni- und Mn-Standardlösungen ermittelt. A. Kurtenacker.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 875 (1951). General Motors Corp., Detroit, Mich.

[2] Haywood, F. W., u. A. A. R. Wood, Metallurgical Analysis, p. 62, London, Adam Hilger, Ltd., 1944.

[3] Vgl. diese Z. **128**, 348 (1948).

Für die Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff in Mineralölen konstruierten W. KIRSTEN und B. WALLBERG-OLAUSSON[1] zu der v. n W. KIRSTEN[2] m difizierten DUMAS-Methode das in Abb. 1 wiedergegebene Ultramikronitrometer. 50 mg Substanz werden mit Kupferoxyd nach genau gegebener Vorschrift verbrannt. Die Verbrennungsgase treten durch das Einleitungsrohr E in das mit Kalilauge gefüllte Gefäß G mit Niveaugefäß a_2 ein. Der Stickstoff sammelt sich unterhalb der Meßcapillare K, die etwa 140 mm lang ist und 0,2 ml Inhalt hat. Vor Versuchsbeginn wird die Capillare zunächst von a_2 aus unter Benutzung des Überlauftrichters u mit Kalilauge, anschließend von a_1 aus nach Verstellen des Dreiwegehahnes s_3 unter Verdrängung der Kalilauge mit Quecksilber gefüllt, wobei überschüssige Tropfen sich unten im Nitrometer ansammeln, von wo das Quecksilber durch den Hahn s_4 von Zeit zu Zeit abgezogen werden kann. Nach Beendigung des Überspülens des Stickstoffs wird dessen Gesamtmenge langsam in die Capillare eingezogen und das Volumen nach 20 min zwischen den Menisci abgelesen. Etwa auf der Art des Ablesens beruhende Fehler kompensieren sich bei Berücksichtigung des Blindwertes für den Stickstoffgehalt der zum Spülen verwendeten Kohlendioxydmenge. Das Kupferoxyd in der Substanzkapsel soll nur einmal verwendet werden, während die Füllung des Verbrennungsrohres nach 10 Analysen reoxydiert werden muß. Nach 1stündigem Spülen mit Kohlendioxyd bei 1000° C können dann sofort solche Substanzen verbrannt werden, die Stickstoff ohne Sauerstoffbindung enthalten. Nach einer Mineralölverbrennung ist dann so viel reduziertes Nickel vorhanden, daß auch Substanzen verbrannt werden können, die hierbei Stickoxyde abgeben. Der Zusatz von Bariumhydroxyd nach PREGL zur Kalilauge hat Nachteile (Schäumen!), die sich durch Ausfällung des Barium-Überschusses mit Trockeneis vor der Benutzung vermeiden lassen. Anhaften von Gasblasen am Quecksilber läßt sich vermeiden durch Zusatz einer Spur Schwefelkohlenstoff zur Kalilauge. Zur Schmierung der Hähne soll nur Vaseline, niemals Siliconfett verwendet werden (dieses verursacht Schaumbildung). Gut reproduzierte Analysenergebnisse im Bereich von 0,006—0,5% N werden gezeigt.

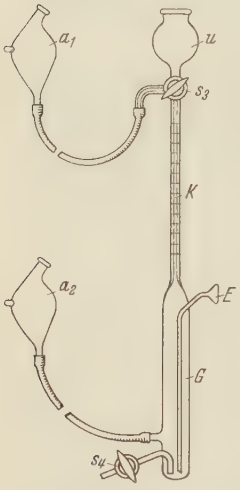

Abb. 1.
Nitrometer nach KIRSTEN u. WALLBERG-OLAUSSON.

Um die Verbrennung von Kohlenstoff auf Crack-Katalysatoren ununterbrochen verfolgen zu können, schlagen C. H. HALE und M. N. HALE[3] ein konduktometrisches Verfahren vor, das auf der Änderung der Leitfähigkeit verdünnter Natronlauge beim Einleiten von Kohlendioxyd beruht. Man leitet die Verbrennungsgase in den auf S. 153 abgebildeten Apparat mit Glasfritte, der 75—100 ml Inhalt hat. Das Verfahren gibt gute Resultate. Mit einem Schreiber können kontinuierliche Zeitkurven der Leitfähigkeit als des Maßes für den jeweils verbrannten Kohlenstoff (nach Eichung) erhalten werden. 0,04 n Natronlauge ist verdünnt genug, um eine gute Empfindlichkeit gegen Kohlendioxydaufnahme zu gewährleisten, aber auch konzentriert genug, um Einwaagen von 0,2—0,3 g zu gestatten. Die Lauge soll nicht mehr als zu 50% verbraucht werden. W. SCHMIEDEN.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 927 (1951). Univers. Uppsala u. A. Johnson & Co., Oil Refinery, Nynäshamn, Schweden.

[2] Analytic. Chemistry **19**, 925 (1947) und **22**, 358 (1950); vgl. diese Z. **137**, 43 (1952).

[3] Analytic. Chemistry **23**, 724 (1951). Esso Laboratories, Baton Rouge, La.

Zur schnellen physikalischen Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkylderivaten des Benzols (und Naphthalins) in Erdölfraktionen mit Siedepunkten zwischen 100 und 200 macht sich JOHN F. KINDER[1] die Tatsache zunutze, daß die meisten der hier praktisch in Frage kommenden Verbindungen Ultraviolettlicht von 215 mμ annähernd gleich stark absorbieren. Eine Ausnahme macht nur das Benzol, das bei 215 mμ ganz schwach absorbiert, aber in dem angegebenen Siedebereich kaum noch vorkommt. Einige andere bei 215 mμ unterdurchschnittlich absorbierende Alkylbenzole, wie Toluol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol und Isobutylbenzol, beeinflussen den Absorptionsmittelwert der in natürlichen Erdölfraktionen enthaltenen zahlreichen Komponenten nur unerheblich. Zur Messung verdünnt man die Proben mit reinem Isooctan soweit, daß im Liter etwa 15 mg Alkylbenzole enthalten sind. Bezeichnet man die Absorption der verdünnten Probe mit A, die Erdöleinwaage in g/Liter mit c, dann errechnet sich der Gesamtalkylbenzolgehalt der ursprünglichen Probe in Gewichtsprozent zu 100 A/63,8 c. F. NEUMANN.

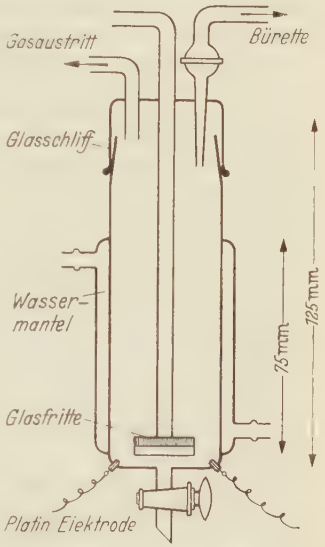

Abb. 1. Zelle zur konduktometrischen Kohlensäurebestimmung nach C. H. HALE und M. N. HALE.

Zur Bestimmung von Tetraäthylblei in verbleiten Benzinen arbeitete M. O. CHAJKIN[2] eine Mikromethode aus, die auf der Fällung von Blei als Bleibromid beim Einleiten von Brom in den zu untersuchenden Kraftstoff beruht. — Man bringt in ein Zentrifugierglas 10 ml Benzin, gibt tropfenweise 10%ige Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff zu, rührt gut durch und gibt nach Ausscheiden des Niederschlages von Bleibromid noch 2—3 Tropfen Bromlösung bis zur beständigen Gelbfärbung der Flüssigkeit zu. Für straight-run Benzine werden 0,3—0,5 ml, für Crackbenzine und Gemische derselben mit Benzol 2—2,5 ml Bromlösung benötigt. 2—3 min nach der Fällung wird 2 min zentrifugiert (1500 U/min), die Lösung abgegossen und der Niederschlag mit 5—6 Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Das Glas wird auf 190—195° erwärmt, dann das Gemisch eingedampft, abgekühlt und gewogen. Der Gehalt in Gramm an Tetraäthylblei berechnet sich nach der Formel $a \cdot 97{,}6/d$, wo a das Gewicht des Niederschlages in Gramm und d das spez. Gewicht des Benzins sind. Die beschriebene Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit der vom Verfasser beschriebenen Schnellmethode[3] und ist genauer als das Standard-Molybdänverfahren. Die Bestimmungsdauer beträgt 20 min. A. TROFIMOW.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Die Anwendung der Dead-stop-Methode für bromatometrische Bestimmungen in der pharmazeutischen Analyse empfehlen R. KALVODA und J. ZÝKA[4]. Als

[1] Analytic. Chemistry **23**, 1379 (1951). Sinclair Res. Lab., Inc., Harvey, Ill.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 7 (1950) [Russisch].

[3] M. O. CHAJKIN, Ž. priklad. chim. **1941**, 4.

[4] Chem. Listy **45**, 461 (1951) [Tschechisch]. Inst. f. pharmaz. Chemie Karlsuniversität Prag.

Elektroden dienen 2 spiralig gedrehte Platindrähte von ungefähr 75 mm Länge, an die eine Spannung von 10 mV angelegt wird, die man von der Potentiometer-Trommel des Polarographen abzweigen kann. Das Ansteigen des Stromes wird vom Galvanometer des Polarographen angezeigt. Zur Bestimmung von As_2O_3 in der *Lösung von* Fowler (*Solutio arsenicalis Fowleri*) ergänzt man 10 g der Lösung (die etwa 1% As_2O_3 enthält) mit Wasser und Salzsäure auf 50 ml derart, daß in der Endlösung 10% HCl enthalten sind und läßt 0,1 n $KBrO_3$-Lösung unter ständigem mechanischem Rühren ziemlich rasch zutropfen, bis das Galvanometer durch plötzlichen bleibenden Stromanstieg das Titrationsende anzeigt. Auf die gleiche Art kann *Kaliumantimonyltartrat* (*Stibio-Kalium tartaricum*) bestimmt werden. Zur Bestimmung von *Ascorbinsäure* (*Cantan, Cebion*) wägt man eine 20—200 mg Ascorbinsäure entsprechende Probemenge ein, versetzt wie oben mit Wasser und Salzsäure, fügt aber außerdem 0,5 g KBr zu und titriert wie angegeben. Bei der Bestimmung von *Dioxycodeinchlorid* ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Bromierung hier nicht augenblicklich erfolgt. Das Galvanometer zeigt also schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes Ausschläge, die aber rasch zurückgehen. Das Titrationsende ist erreicht, wenn ein beträchtlicher Ausschlag bestehen bleibt. — p-Aminosalicylsäure, andere Salicylsäurederivate, Resorcin und andere Phenole können auf die angegebene Art nicht bestimmt werden. A. Kurtenacker.

Zur Identifizierung von Barbitursäurederivaten nimmt M. Brandstätter[1] Stellung. Eine Charakterisierung der Substanzen an Hand ihrer Kristallformen, wie sie von Turfitt[2] herangezogen wird, ist nicht eindeutig, da gerade die Barbitursäurederivate sowohl Polymorphie als auch Isomorphie zeigen, und häufig unter gleichen Bedingungen verschiedene Kristallformen erhalten werden. Eine eindeutige Charakterisierung ist aber möglich, wenn man den Mikroschmelzpunkt und die Temperatur für Lichtbrechungsgleichheit mit bestimmten Glaspulvern bestimmt. Diese Daten werden für 21 klinisch gebräuchliche Barbiturate in einer Tabelle angegeben.

Die konduktometrische Bestimmung des Thiouracils und einiger seiner Alkylderivate führen A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic[3] durch, indem sie 0,1 g Thiouracil, Methylthiouracil oder Propylthiouracil in 250—300 ml frisch ausgekochtem Wasser lösen und mit 0,1 n Natronlauge konduktometrisch titrieren. Die üblichen Füllmittel von Tabletten, wie Talkum, Stärke haben keinen Einfluß. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 12,814 mg Thiouracil, bzw. 14,217 mg Methyl- oder 17,022 mg Propylthiouracil. Die Natronlauge stellt man wegen des Äquivalenzpunktes bei p_H 9,7 am besten gegen reines Thiouracil ein.

Über die Titration von Nitroglycerinlösung nach der Pharmacopée française (von 1949) bemerkt M. R. Paulais[4] daß 1. der dort für die Verseifung mit Kalilauge angegebene Faktor von 0,0757 für 1 ml n KOH nicht zutreffend ist, sondern daß der Faktor 0,0454 die besten Werte bei der Titration gibt[5] und daß 2. die Titration des Gesamtstickstoffes nach der Reduktion mit Devarda-Legierung oder Zink und Ferrosulfat nach V. Auger den Gehalt exakt angibt: Man mischt 10 g Nitroglycerinlösung mit 200 ml Wasser und 20 g Natriumhydroxyd, fügt 2 g Ferrosulfat und 5 g Zinkstaub zu und destilliert das entstandene Ammoniak in 0,1 n Schwefelsäure, in der man es durch Rücktitration bestimmt. 1 ml 0,1 n Säure entspricht 0,00757 g Nitroglycerin.

[1] Mikrochemie (Wien) **38**, 68 (1951).
[2] Turfitt, G. E., Quart. J. Pharmac. and Pharmacol. **21**, 1 (1948).
[3] Mikrochemie (Wien) **38**, 160 (1951). „Farmitalia"-Stabilimento di Como, Italia.
[4] Ann. pharmac. franç. **9**, 416 (1951).
[5] Vgl. DAB 6. (Der Ref.)

Die Analyse einer Mischung von Alkalibromiden ($NaBr$, KBr, NH_4Br) und *Citronensäure* in Gegenwart von Natriumbicarbonat wird von R. Streber[1] so durchgeführt, daß er in willkürlichen, aber definierten Mischungen der genannten Stoffe zunächst nach Mohr (bei p_H 6,7 –7,1) den Bromidgehalt und anschließend nach Volhard (bei p_H 6,9—7,2) den Gehalt an Bromid plus Citrat bestimmt. Die Differenz ergibt den Citratgehalt. Methode: 1. 10 ml Versuchslösung werden mit verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Natronlauge auf den p_H-Wert eingestellt und mit 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung titriert, K_2CrO_4 als Indicator. 2. Zu 10 ml Versuchslösung, die ebenso auf den richtigen p_H-Wert eingestellt wurde, fügt man 30 ml 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung. Nach Ausbildung des Niederschlages (von Ag Hal. + Ag_3Cit) wird die Lösung abfiltriert, vom Filtrat 20 ml plus der Hälfte der für die Einstellung des p_H-Wertes nötigen Tropfenzahl abgenommen und hierin der Überschuß an $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung mit 0,1 n-Ammoniumrhodanid, Eisenalaun als Indicator, zurücktitriert. W. Hennig.

Die Identifizierung von Sulfonamiden kann nach J. C. de Wijs[2] auf Grund der *Röntgenpulverdiagramme* erfolgen. Der Verfasser nahm die Diagramme von 13 verschiedenen Sulfonamiden auf und stellte fest, daß jedes Sulfonamid sein eigenes charakteristisches Pulverdiagramm besitzt. Das Natriumsalz eines Sulfonamids kann leicht von dem Sulfonamid selbst unterschieden werden. Das gleiche gilt für die Unterscheidung zwischen einem Sulfonamid und seinen Monomethyl- und Dimethylderivaten. Das Verfahren ist aber im allgemeinen nur anwendbar, wenn ein einzelnes Sulfonamid vorliegt. In Gemischen von zwei Sulfonamiden sind die beiden Komponenten nur dann erkennbar, wenn sie in ungefähr gleichen Mengen vorliegen. A. Kurtenacker.

Eine colorimetrische Schnellbestimmungsmethode von Xylocain und einiger anderer organischer Basen mit Ammoniumreineckat haben B. Örtenblad und Karin Jonsson[3] ausgearbeitet. Sie beruht auf der spectrophotometrischen Messung der Farbe, welche Lösungen der Reineckat-Fällungen in Aceton zeigen.

Ausführung: Man bringt eine bestimmte Menge — nicht mehr als 10 ml — der Probelosung, welche etwa 25 mg Xylocain enthält (Xylocain = Diäthylamino-2, 6-acetoxylidid), mit Salzsäure auf p_H 2 oder wenig darüber, fügt langsam, tropfenweise, unter starkem Schütteln 5 ml einer gesättigten, wäßrigen Lösung von Ammoniumreineckat bei Zimmertemperatur hinzu, läßt mindestens 10 min stehen, saugt den gebildeten Niederschlag unter Nachwaschen mit 2mal 2 ml Wasser ab, löst ihn noch auf dem Filter in Aceton, bringt in einem Meßkolben auf 50 ml, und mißt bei 530 $m\mu$. Zwischen 0,04 und 0,15 mg-Äquivalent in 10 ml Ausgangslösung ist die Extinktion dem Gehalt an Xylocain direkt proportional, bei einer Fehlerbreite von $\pm 2\%$. — Bei einer Xylocainkonzentration von weniger als 3 mg/ml führt man die Bestimmung in einer größeren Menge Lösung durch, die dann auch etwa 25 mg Base enthalten muß, und gibt für je 30 ml 5 ml Reineckat-Reagens zu. Vor dem Filtrieren läßt man mindestens 1 Std stehen.

Die Methode ist weiterhin zur Bestimmung von *β-Diäthylaminoäthyl-4-aminobenzoat (Procain), Diäthylaminoacetomesidid („LL 31") und 10-[β-(Dimethylamino)-propyl]-phenthiazin („Thiergan")* geeignet. *Anilin* und *Diäthylaminoäthanol* lassen sich nur dann bestimmen, wenn ihre Konzentration 0,05 mg-Äquivalent pro ml beträgt und bei 0° gearbeitet wird. Nicht zu bestimmen sind Adrenalin, 1-Phenyl-

[1] J. Pharmacie Belg. N.S. **5**, 341 (1950).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **5**, 513 (1951). Willem Smit & Co's Transformatorenfabriek N.V., Nijmegen, Niederlande.

[3] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 510 (1951).

2-aminopropan (Phenopromin), Diäthylamin, Diäthanolamin und Guanidin, da ihre Reineckate zu leicht löslich sind.

Eine Bestimmung von Xylocain durch Nitrierung ist nach B. Örtenblad[1] (vgl. vorst. Ref.) möglich, wenn man bei 80° mit einer Mischung von 1 Teil konz. Salpetersäure und 5 Teilen Essigsäure arbeitet. Untersuchungen der Hydrierungsprodukte sind im Gange. Es erscheint möglich, *Xylocain* in verdünnten Lösungen und *im biologischen Material* zu bestimmen.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Phenacetins gibt D. Horn[2] eine Vorschrift, nach der Phenacetin allein und in Gemischen mit einer Reihe von anderen Arzneimitteln ausreichend genau als 3-Nitro-4-acetyl-amino-phenetol bestimmt werden kann. Ausführung: Eine etwa 0,1 g Phenacetin enthaltende Probe erwärmt man mit 50 ml 10%iger Salpetersäure 5 min auf dem Wasserbad im Kolben mit aufgesetztem Trichter. Nach Abkühlen und evtl. Filtrieren photometriert man mit Filter S 47 in einer 1 cm-Küvette und vergleicht mit einer auf gleiche Weise angelegten Eichkurve. Bei Anwesenheit von Pyramidon und von Antipyrin bis zu 50% erwärmt man 20 min und entfernt die beim Abkühlen auftretende Trübung durch scharfes Zentrifugieren. Sind mehr als 50% Antipyrin vorhanden, versetzt man die Mischung mit 20 ml Wasser und 0,2 g Weinsäure, extrahiert mit 3 mal 5 ml Äther, führt nach dessen Verjagen die Bestimmung wie oben durch, wobei die geringe Menge des im Äther gelösten Antipyrins nicht stört.

Über die quantitative Bestimmung des Ascaridols und die Wertbestimmung von *Chenopodiumöl* haben H. Böhme und K. van Emster[3] eingehende Untersuchungen durchgeführt. Die Tatsache, daß bei der jodometrischen Bestimmung des Ascaridols die Jodausscheidung der Ascaridolmenge nicht proportional ist, wird von Verf. so gedeutet, daß drei Reaktionen mit verschiedener Geschwindigkeit nebeneinander verlaufen, die von der Größe der Einwaage abhängig sind. Die Beziehung zwischen Ascaridolmenge und Verbrauch an Thiosulfatlösung (Jodausscheidung) läßt sich durch die Gleichung:

$$m = A \cdot n + B \cdot n^2$$

befriedigend genau ausdrücken, wobei m die mg Ascaridol, n die verbrauchten ml 0,1 n Thiosulfatlösung und A sowie B Konstanten bedeuten, deren Größe von den gewählten äußeren Bedingungen der Methode abhängig sind. Hieraus entwickeln Verf. eine kryoskopische, eine jodometrische Halbmikro- und für Pharmakopoezwecke eine Makromethode, die meist gute Übereinstimmung zeigen, sowie ein Verfahren mit Zinn(II)-chlorid und ein colorimetrisches Verfahren.

Makromethode: In einem 250 ml-Jodzahlkolben (NS 20) löst man 1,5 g Kaliumjodid in 1,2 ml Wasser, fügt 6 ml Eisessig und 3 ml 32%ige Salzsäure (1 Gew. T. 25%ige und 2 Gew. T. rauchende Salzsäure, Gehalt durch Titration prüfen!) zu, kühlt auf —1° bis —3° (Thermometer) ab. Währenddessen wägt man in ein Reagensglas (15 × 50 mm) 145—155 mg Chenopodiumöl genau ein, fügt 3 ml Eisessig zu, bringt das ganze in den Jodzahlkolben, läßt gut verschlossen unter vorsichtigem Umschwenken 3 min in Eiswasser, anschließend bei Zimmertemperatur stehen, anschließend (genau 5 min nach der Einführung des Reagensglases) unterbricht man durch Zugabe von 20 ml Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod sofort mit 0,1 n Thiosulfatlösung, Stärke als Indicator. In gleicher Weise führt man einen Blindversuch durch, bei dem man nach 5 min 40 ml Wasser zusetzt und im allgemeinen 0,06—0,15 ml 0,1 n Thiosulfatlösung verbraucht. Berechnung: mg Ascari-

[1] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 672 (1951).
[2] Pharmaz. Zentralhalle Dtschld. **90**, 296 (1951).
[3] Arch. Pharmaz. **284**, 171 (1951).

dol = $4{,}0 \cdot n - 0{,}1 \cdot n^2$, worin n die bei der Titration verbrauchten ml 0,1 n Thiosulfatlösung nach Abzug des Blindwertes bedeuten.

Die anderen Bestimmungsmethoden müssen im Original nachgelesen werden.

Über eine Methode zur quantitativen Saponinbestimmung durch Messung der Oberflächenspannung berichten J. Reitstötter und F. Schipke[1]. Verff. bestimmen die Oberflächenspannung von Saponinlösungen verschiedener Saponindrogen nach der Zweicapillarenmethode von Sugden unter Verwendung eines Glockenmanometers[2]. Die gemessenen Werte sollen der dynamischen Oberflächenspannung nahekommen und, gegenüber der Methode von W. Awe und H. Häussermann[3], frei von subjektiven Einflüssen sein. Die gefundenen Werte folgen nicht den Formeln von Gibbs und Vollmer über die Erniedrigung der Oberflächenspannung, stimmen aber mit denen des hämolytischen Indexes weitgehend überein.

W. Awe und H. Häussermann[4] machen einige Bemerkungen zu der Arbeit von J. Reitstötter und F. Schipke. Blasendruckmethode und Stalagmometer messen Zwischenwerte zwischen dynamischer und statischer Oberflächenspannung, während die von Verf. mit dem Stagonometer (Tropfenbildungszeit > 150 sec) durchgeführte Messungen durchaus als statische Werte anzusprechen sind. Für die rechnerische Erfassung muß die Frumkin-Funktion herangezogen werden. (Näheres in den Originalarbeiten.) W. Hennig.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von l-Ascorbinsäure in reinen Lösungen und pharmazeutischen Präparaten wie Tabletten und Injektionen beschreiben M. Z. Barakat, N. Badran und S. K. Shehab[5]. Die Methode beruht auf der Farbreaktion, die l-Ascorbinsäure mit einer 30%igen wäßrigen Lösung von Uranylnitrat zeigt. Es wird angenommen, daß die Färbung auf die Bildung von Uranyl-Ascorbinat zurückzuführen ist, da aus 2 Mol l-Ascorbinsäure und 1 Mol Uranylnitrat in alkoholischer Lösung rotbraune Kristalle erhalten werden können — Schmelzpunkt 178—180° unter Zersetzung —, die in Wasser gelöst die gleichen Farbtöne zeigen. Die rote bis orange-rote Farbe ist in neutraler, schwach saurer und schwach alkalischer Lösung stabil (hitzebeständig). Innerhalb des Bereichs von 0,5—10 mg gilt das Beersche Gesetz, so daß die Extinktion photoelektrisch (Lumetron Colorimeter) mit dem Filter 530 gemessen werden kann. — *Ausführung der Bestimmung*: Die zu untersuchende Lösung wird so verdünnt, daß in 5 ml höchstens 10 mg l-Ascorbinsäure gelöst sind. 5 ml der Lösung werden mit 3 ml 30%iger Uranylnitratlösung gut gemischt und nach 3 min colorimetriert (Fehler $\pm$ 1%). J. Koch.

In einem Beitrag zur Bestimmung von Eisenpräparaten beschreiben P. Zimmer und E. G. Abel[6] Methoden zur Bestimmung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen neben Ascorbinsäure in Dragées und Tropfen sowie von Eisen in kolloidalen Eisenoxydsaccharat-Injektionslösungen. Man löst die zu untersuchende Probe (Pulver, Dragées) im 100 ml-Meßkolben mit etwas redestilliertem Wasser und 10 ml 10%iger Salzsäure, füllt mit Wasser zur Marke auf oder wartet den Zerfall des Dragées unter

[1] Arch. Pharmaz. **284**, 101 (1951). Ehem. Inst. f. Ernähr. u. Verpflegungswiss. Berlin-Dahlem.

[2] W. Wachs, H. Umstätter und J. Reitstötter, Koll. Ztschr. **114**, 14 (1949).

[3] Arch. Pharmaz. **283**, 7 (1950).

[4] Arch. Pharmaz. **284**, 106 (1951). Inst. f. angew. Pharmazie der TH. Braunschweig.

[5] J. of Pharmacy a. Pharmacol. **4**, 46 (1952). Biochemistry Department, Faculty of Medicin, Abbassia, Ibrahim Pasha El-Kebir University, Cairo,

[6] Pharmazie **6**, 152 (1951).

öfterem Umschwenken erst ab, filtriert durch ein sehr hartes Filter und verschließt gut. a) *Ascorbinsäurebestimmung*: Zu 25 ml Filtrat, die 10—15 mg Ascorbinsäure enthalten sollen, fügt man 5 ml 2%ige Kaliumjodidlösung, 15 ml Wasser, 1 ml Stärkelösung und titriert mit 0,01 n Kaliumdichromat-Lösung bis zur ersten bleibenden Blaufärbung. 1 ml 0,01 n Kaliumdichromaltösung entspricht 0,8806 mg Ascorbinsäure. Ascorbinsäurelösung (in Ampullen) und Eisenascorbinat-Tropfen werden entsprechend verdünnt. b) *Eisenbestimmung*: 25 ml Filtrat versetzt man mit 10 ml 4 n Schwefelsäure und 4 Tropfen Diphenylaminlösung (DAB. 6) und titriert mit 0,01 n Kaliumdichromatlösung bis grünlich, fügt nun 5 ml 25%ige Phosphorsäure hinzu und titriert bis zum Auftreten der Violettfärbung. Man erhält den Verbrauch für Ascorbinsäure plus Eisen(II)-salz. Hiervon subtrahiert man den Verbrauch für Ascorbinsäure (unter a) und erhält den Wert für Eisen(II)-salz. Erhält man bei der qualitativen Prüfung eine positive Reaktion auf Eisen(III)-Ionen, so deutet dies auf einen Verlust an Ascorbinsäure hin. Kann die *Gesamteisen*bestimmung nach der üblichen jodometrischen Methode nicht durchgeführt werden, so verfährt man permanganometrisch folgendermaßen: 25 ml Untersuchungslösung (Injektionslösung oder nicht angesäuertes Filtrat), die etwa 0,05 g Eisen enthalten, erhitzt man zum Sieden, gibt 30 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, läßt etwas abkühlen, versetzt mit 10 ml 25%iger Schwefelsäure, kocht 2 min und läßt abkühlen. Man gibt 1%ige Kaliumpermanganatlösung bis zur 15 sec bleibenden Rotfärbung zu, versetzt mit 2 g krist. Ammoniumchlorid und führt nach Reduktion mit Zinn(II)-chloridlösung die übliche Eisentitration nach Zimmermann-Reinhardt mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung durch. — *Zur Bestimmung von Eisen in 2%iger kolloidaler Eisenoxydsaccharat*-Lösung mischt man 25 ml einer 1:10 verdünnten Probelösung mit 20 ml Wasser und 20 ml verdünnter Schwefelsäure (etwa 23%ig), erhitzt auf dem Wasserbad, bis die anfängliche Rotfärbung hellgelb und wasserklar ist, gibt 10—15 g granuliertes Zink hinzu und erhitzt den mit Bunsenventil verschlossenen Kolben 1 Std auf dem Wasserbad. Man filtriert das abgekühlte Reduktionsgemisch durch Glaswolle und ergänzt es mit Wasser auf 250 ml. Zu 25 ml dieser Lösung gibt man 10 ml 4 n Schwefelsäure und titriert wie oben beschrieben mit 0,01 n Kaliumdichromatlösung. W. Hennig.

Einen kritischen Überblick über die Methode zur Bestimmung der Pteroylglutaminsäure, wie sie in der „Pharmacopeia of the United States of America" enthalten ist, geben Ruth Abbott Kaselis, W. Leibmann, W. Seaman, J. P. Sickels, E. I. Stearns und J. T. Woods[1]. Die Methode beruht auf der Reduktion der Substanz mit Zink und Säure in Gegenwart von Gelatine, Diazotierung der gebildeten p-Aminobenzoylglutaminsäure und Kupplung mit 1-Naphthyl-äthylendiamin zur Ausbildung einer Färbung, die man gegen eine Standardlösung (p-Aminobenzoesäure) colorimetrisch vergleicht. Diese Methode ergibt keine einheitlichen Werte und bedarf der Abänderung. So schlagen die Verf. als Reduktionsmittel Zinkamalgam vor und als Standardsubstanz die p-Aminobenzoylglutaminsäure vor. Werte, die so erhalten wurden, zeigen eine Abweichung von $\pm$ 0,8%. Einzelheiten der Methode vgl. Original. E. Baertich.

Zum Nachweis von Pyramidon und anderen Pyrazolonderivaten benutzen G. Madaus und Fr. Meyer[2] einen kürzlich mitgeteilten adsorptionsanalytischen Nachweis des Flaveserins A und anderer Physostigminabbauprodukte[3], welche zusammen mit Pyramidon auf der Frankonitsäule eine karmesinrote Zone ergeben.

[1] Analytic. Chemistry **23**, 746 (1951) American Cyanamid Co., Calco Chemical Division, Bound Brook, N. J.

[2] Arzneimittel-Forsch. **1**, 375 (1951). Pharmakolog. Inst. Univ. Hamburg.

[3] Meyer, Fr., und V. Schneider: Arzneimittel-Forsch. **1**, 165 (1951).

Reagens: 1 mg Physostigminbase oder die entsprechende Menge eines Physostigminsalzes werden in 100 ml H_2O gelöst und mit einem Körnchen NaOH oder KOH bis zur Gelbfärbung gekocht, wobei Flaveserin A und andere Abbauprodukte entstehen, die die Farbreaktion ermöglichen. *Methodik:* Perforierte, mit Watte verschlossene Reagensgläser werden mit einer Aufschwemmung von 2—3 g Frankonit KL und 4 g Seesand (p. a.) in 0,1 n Salzsäure beschickt. Nach einigen Stunden, wenn das Adsorptionsmittel fest sedimentiert ist, wird die zu untersuchende, ebenfalls salzsaure Lösung zusammen mit dem Reagens auf die Säule gegeben. Pyramidon und Melubrin geben eine leuchtend karmesinrote, Aminoantipyrin eine bräunlichrote, Antipyrin eine gelbgefärbte Adsorptionszone an der Säulenoberfläche. Frische Novalginlösungen reagieren nicht, während ältere, gelblich verfärbte Lösungen ebenfalls die Karmesinrotreaktion geben. Atophan, Novatophan, Salicylsäure und Derivate, Antifebrin, Chinin, Morphin, Polamidon und Cliradon reagieren nicht. Phenacetin und Lactophenin werden (mit und ohne Flaveserin) mit stahlblauer Farbe adsorbiert. Die Farbreaktionen werden durch den Gehalt der Adsorptionsmittel an Eisen(III)-Ionen bewirkt. — *Zur quantitativen Bestimmung von Pyrazolonderivaten* geben die Verfasser eine einfache colorimetrische Methode an, die auf der Reduktion des Jodats beruht. Methodik: 1 ml der (salz-)sauren wäßrigen Lösung wird mit 1 ml einer 5%igen KJO_3-Lösung versetzt und nach 1 Std mit 5 ml Chloroform ausgeschüttelt. Nach Absaugen der überstehenden wäßrigen Phase und Filtration des nunmehr durch Jod gefärbten Chloroforms wird die Intensität der Färbung im Stufenphotometer (Filter S 50) gemessen. Bei einer Schichtdicke von 1 cm beträgt der Extinktionskoeffizient 0,35/mg Pyramidon. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Der günstigste Meßbereich liegt zwischen 0,3 und 2 mg Pyramidon. Die Jodatreaktion eignet sich auch als qualitative Vorprobe auf Pyramidon, Melubrin, Novalgin und Aminoantipyrin. Andere Antipyretica, Analgetica und Schlafmittel stören den Pyramidonnachweis nicht. H. Sperlich.

Zur Analyse von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(p-aminobenzolsulfonamino)-5-pyrazolon spalten E. Schulek und P. Rózsa[1] diese Verbindung durch ½stündiges Kochen mit 70%iger Schwefelsäure in Sulfanilsäure und Phenyldimethylaminopyrazolon und bestimmen die erste Verbindung bromatometrisch, die zweite manganometrisch[3]. *Methode:* Die etwa 0,4 g Phenyldimethyl-p-aminobenzolsulfonamino-pyrazolon entsprechende Menge Substanz wird im Meßkolben mit 10%iger Salzsäure oder 5%iger Natronlauge zu genau 10 ml gelöst. 1 ml dieser Lösung wird im Kjeldahl-Kolben (50 ml) mit 1 ml Wasser und 2,8 ml konz. Schwefelsäure (98%) versetzt und ½ Std am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit 3 ml Wasser verdünnt und mit 20%iger Natronlauge alkalisch gemacht — evtl. auf 25 ml eingeengt — und mit 3mal 1 ml Wasser in einen Scheidetrichter gespült. Das Phenyldimethylaminopyrazolon wird durch erschöpfendes Ausschütteln mit 8—10mal 25—30 ml Chloroform von dem sulfanilsauren Natrium getrennt, die vereinigten Chloroformauszüge werden mit 5 ml 1% Natronlauge von übergegangener Sulfanilsäure befreit. *Bestimmung der Sulfanilsäure*[2]. Die etwa 60 ml betragende alkalische Lösung der Sulfanilsäure wird im 300 ml fassenden Bromierungskolben vom gelösten Chloroform durch Erwärmen befreit, mit 1 g KBr und genau 10 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung versetzt, darauf mit 10 ml 20%iger Salzsäure angesäuert und gut verschlossen ½ Std im Dunkeln stehen gelassen, dann der Bromüberschuß jodometrisch zurücktitriert. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 5,972 mg

[1] Acta pharmac. internat. **1**, 127 (1950). Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie d. Universität Budapest und Staatl. Hygien. Inst. Budapest.

[2] Vgl. E. Schulek und I. Boldizsár, diese Z. **108**, 396 (1937).

[3] Vgl. E. Schulek und F. Menyhárdt, diese Z. **89**, 426 (1932).

Phenyldimethyl-p-aminobenzolsulfonaminopyrazolon, bzw. 2,886 mg Sulfanilsäure. *Bestimmung des Phenyldimethylaminopyrazolons*[1]. Der Chloroformauszug wird auf 5—10 ml eingedampft, mit 50 ml Wasser auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Chloroformgeruchs erwärmt, im ERLENMEYER-Kolben von 500 ml mit 200 ml Wasser und soviel 0,1 n NaOH-Lösung wie Kaliumpermanganatlösung zur Anwendung gelangt — hier 20 ml — vermischt. In einem zweiten Kolben werden genau 20 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung mit Wasser auf 100 ml ergänzt, in einem Guß zur alkalischen Pyrazolonlösung gegeben, nach dem Umschwenken wird sofort 1 g KJ zugefügt. Nach erneutem Umschwenken wird wieder sofort mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure angesäuert und nach 2 min das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Die austitrierte Flüssigkeit gießt man in den die Reste der Permanganatverdünnung enthaltenden Kolben und titriert dort zu Ende. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 8,958 mg Phenyldimethylaminobenzolaminopyrazolon bzw. 5,080 mg Phenyldimethylaminopyrazolon. Das Verfahren kann auch mit 0,01 n-Lösungen durchgeführt werden. Die Methode ist auch zur Bestimmung von *Novalgin* (Phenyldimethylpyrazolonaminomethansulfonsaures Natrium) und *Aminoantipyrin* geeignet. W. HENNIG.

Die colorimetrische Bestimmung des Antihistaminicums N^1-p-Methoxybenzyl-N^1-2-pyridyl-N^1-dimethyläthylendiamin (Neohetramin) wird von M. FELDSTEIN und N. C. KLENDSHOJ[2] *in biologischem Material und Arzneimitteln* durchgeführt. Man erhitzt neohetraminhaltige Extraktrückstände mit 2-Thiobarbitursäure und spektrophotometriert die entstandene Färbung bei 510 mμ. Ausführung: *Urin:* Man stellt den p_H-Wert von 50 ml Urin durch Zugabe von 2,0 g Na_2HPO_4 (wasserfrei) auf 7,8 ein, schüttelt mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff aus, wäscht diesen mit 50 ml Wasser und extrahiert nach Filtrieren mit 10 ml 0,1 n Salzsäure; diese Lösung gelangt später zur Reaktion. — *Blut:* 5 ml Oxalatblut werden im Scheidetrichter mit 10 ml Wasser und 2 ml 28%igem Ammoniak hämolysiert, mit 100 ml Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und wie bei Urin weiterbehandelt. — *Gewebe:* 50 g Gewebe werden im WARING-Mischer mit 2 ml konz. Ammoniak und 200 ml Äthylenchlorid (geringere Emulsionsbildung) versetzt und 1—2 min homogenisiert. Nach Abtrennen und Filtrieren extrahiert man 100 ml Äthylenchloridextrakt wie beschrieben mit Salzsäure. — Tabletten pulverisiert man, löst sie in 0,1 n Salzsäure zu 500 ml und verarbeitet nach dem Filtrieren eine 5 ml-Probe weiter. Man mischt 5 ml-Mengen der salzsauren Extrakte mit 2 ml einer gesättigten Lösung von 2-Thiobarbitursäure in 0,1 n Salzsäure, dampft bei 110—130° zur Trockne ein und erhitzt noch 2 Std weiter. Nach Abkühlen löst man in 2,8%igem Ammoniak und photometriert bei 510 mμ innerhalb von 10 min. Das BEERsche Gesetz ist erfüllt.

Bemerkungen zur Bestimmung von Theophyllin, allein und in Kombinationen, nach der Aminophyllinmethode der U. S. Pharmakopoe machen G. B. GRIFFENHAGEN und E. S. BRADY[3]. Bei dieser Bestimmung wird Theophyllin mit 0,1 n Silbernitrat-Lösung als Silbertheophyllinat, $Ag(C_7H_7N_4O_2)$ gefällt, und zwar in schwach ammoniakalischer Lösung, darauf 15 min auf dem Wasserbad erwärmt und heiß filtriert. Nach Erkalten wird der Überschuß an $AgNO_3$ mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Da sich der Niederschlag häufig nicht bildet, oder sich in einem leichten Überschuß von Ammoniak wieder löst, wurden Abänderungsversuche durchgeführt. Als beste Methode ergibt sich: Fortlassen von Ammoniak, Vorlegen von 50 ml 0,1 n Silbernitratlösung und Abkühlen vor dem Filtrieren. W. HENNIG.

[1] Vgl. E. SCHULEK und F. MENYHARDT, diese Z. **89**, 426 (1932).

[2] J. Amer. Pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 370 (1951).

[3] J. Amer. Pharmaceut. Assoc. (Scient. Ed.) **40**, 211 (1951). University of Southern California, Coll. of Pharmacy, Los Angeles, Calif.